PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 12. LWÓW, GRUDZIEŃ 1927. ROCZNIK XI.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

JAROSŁAW DOLIŃSKI.

UPROSZCZONA ANALIZA GAZÓW GENERATOROWYCH.

Kontrola ruchu pieców generatorowych jest uciążliwa z tego powodu, że wymaga częstych analiz gazu, a mianowicie oznaczeń CO_2, CO, H_2, N_2 i wartości kalorycznej. Metody analityczne zwykle stosowane w fabrykach nie są dostatecznie ścisłe, a najczęstsze błędy popełnia się przy oznaczaniu CO. Oprócz tego analiza gazu trwa zbyt długo, a zużywane odczynniki są drogie.

Wa. Ostwald[1]) zwrócił uwagę na to, że reakcje odbywające się w generatorze można przedstawić graficznie przy pomocy trójkąta Gibbs'a. Zasadę tę omówiłem i rozwinąłem niedawno w kilku artykułach[2]), a równocześnie na niej oparłem metodę stałego badania gazu z centralnych generatorów obrotowych w krakowskiej gazowni. Obecnie zamierzam przedstawić opracowaną metodę i jej wyniki.

Jeśli założymy, że trzy wierzchołki trójkąta równobocznego przedstawiają nam 100% jednej z trzech reakcji w generatorze:

$$1.\ C + O_2 = CO_2$$

$$2.\ C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$$

$$3.\ C + CO_2 = 2CO$$

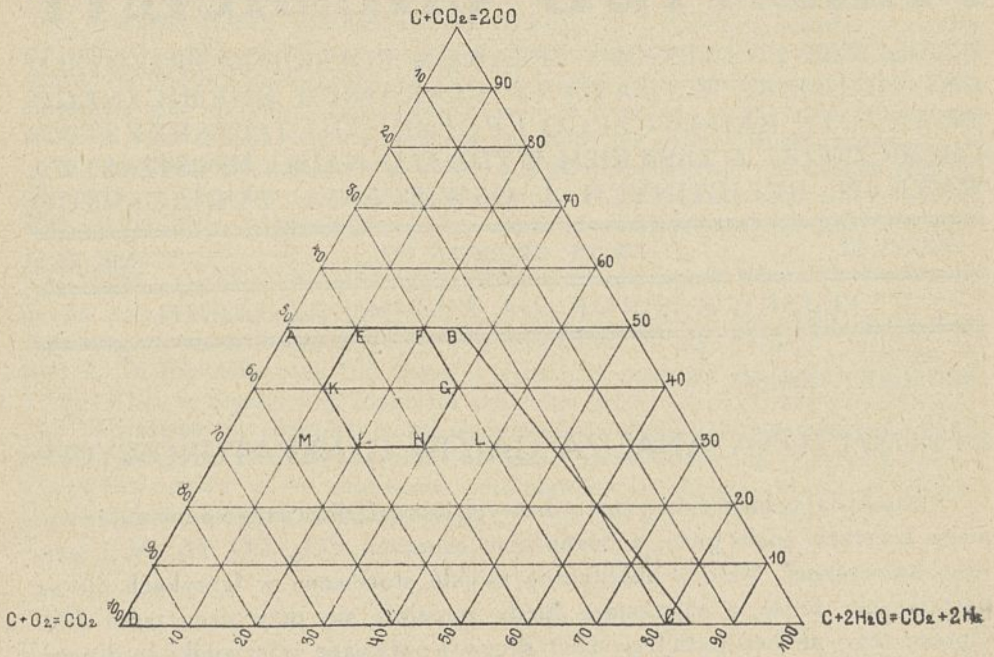
to możemy w trójkącie tym wykreślić pęki linij odpowiadających zawartości procentowej pewnych składników gazu, lub też ilustrujących jakiekolwiek inne cechy gazu, jak wartość kaloryczna, ciężar gat. i t. p. Gdy takiemi pękami linij podzielimy trójkąt, wystarczy oznaczenie dwóc jakichkolwiek cech gazu, a z przecięcia się odpowiednich linij otrzymujemy punkt trójkąta całkowicie charakteryzujący dany gaz.

---

[1]) Monographien für Feuerungstechnik, Heft 2. Spamer, Leipzig 1920.

[2]) Przegląd gaz. i wod. 3. 9 i 73 (1923); Gaz i Woda 7. 5. (1927).

Jak wiadomo, tylko część trójkąta, oznaczona na rys. 1. *ABCD*, ma realne znaczenie dla gazów generatorowych. Ponieważ gaz, którym zajmowałem się specjalnie, jest „gazem mieszanym“ z koksu i skład jego waha się



Rys. 1.

w nieznacznych granicach, wystarczy zbadanie znacznie mniejszej powierzchni trójkąta, mianowicie części oznaczonej *EFGHIK*. Rysunek 2 (str. 759) przedstawia to pole z pękami linij odpowiadających:

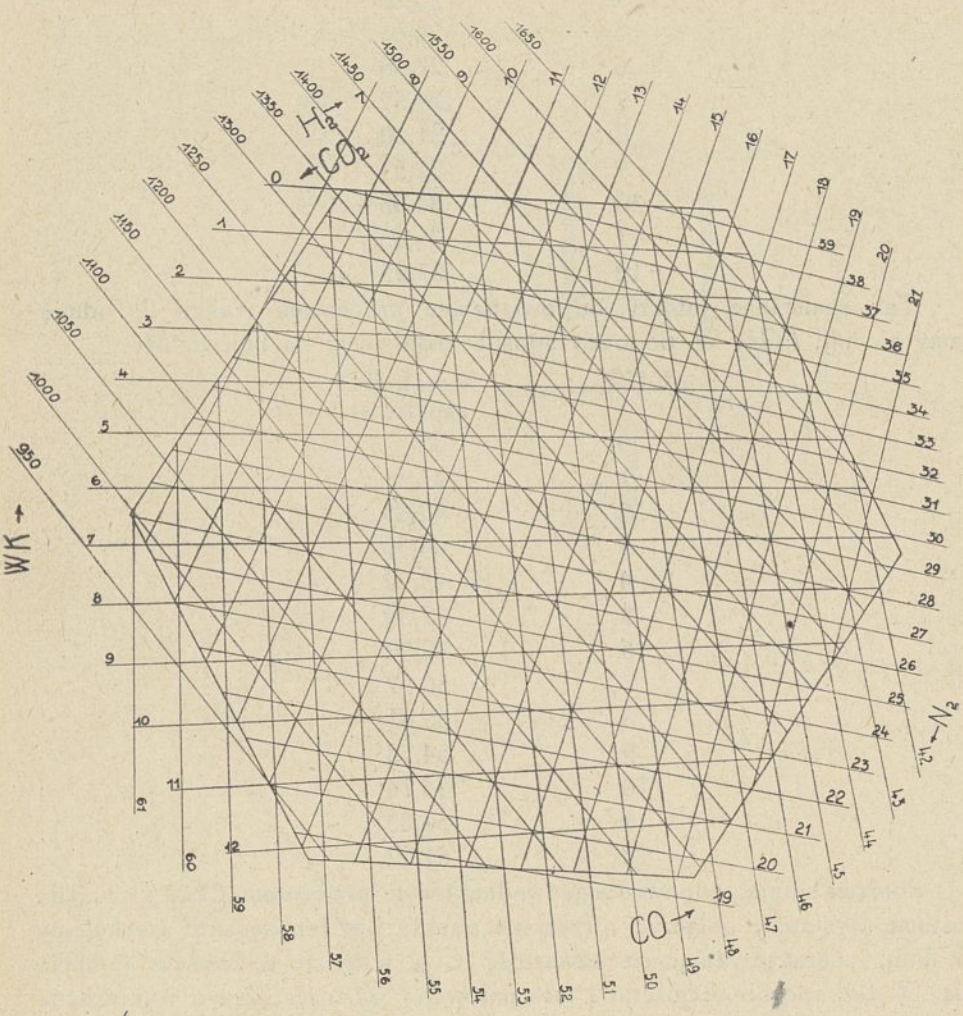
CO_2 od 0 do 12 %
H_2 „ 7 „ 21 „
CO „ 19 „ 39 „
N_2 „ 42 „ 61 „
WK „ 950 „ 1650 Kal.

Wykres ten wykonano w następujący sposób: Weźmy pod uwagę punkty *FGL* leżące na jednej linji. Znajdziemy, że punktom tym odpowiadają następujące stosunki w generatorze:

punkt	% reakcji 1	% reakcji 2	% reakcji 3	Równanie chemiczne
F	30	20	50	$100\,C + 30\,O_2 + 40\,H_2\,O + 30 \,.\, 3{\cdot}7619\,N_2 = {} = 40\,H_2 + 100\,CO + 30 \,.\, 3{\cdot}7619\,N_2$
G	30	30	40	$100\,C + 30\,O_2 + 60\,H_2\,O + 30 \,.\, 3{\cdot}7619\,N_2 = {} = 20\,CO_2 + 60\,H_2 + 80\,CO + 30 \,.\, 3{\cdot}7619\,N_2$
L	30	40	30	$100\,C + 30\,O_2 + 80\,H_2\,O + 30 \,.\, 3{\cdot}7619\,N_2 = {} = 40\,CO_2 + 80\,H_2 + 60\,CO + 30 \,.\, 3{\cdot}7619\,N_2$

Z tych równań oblicza się procentowy skład gazu.

Punkt	CO_2	CO	H_2	N_2	W. Kal.
F	0,00	39,55	15,82	44,63	1.701
G	7,33	29,32	21,99	41,36	1.579
L	13,66	20,49	27,32	38,53	1.472



Rys. 2.

Przez graficzną interpolację krzywych znajdziemy:

% CO_2	% reakcji 2 (wodorowej)
0	20
1	21,28
2	22,58
3	23,92
4	25,28
5	26,66
6	28,08
7	29,52
8	31,00
9	32,51
10	34,05
11	35,63
12	37,25

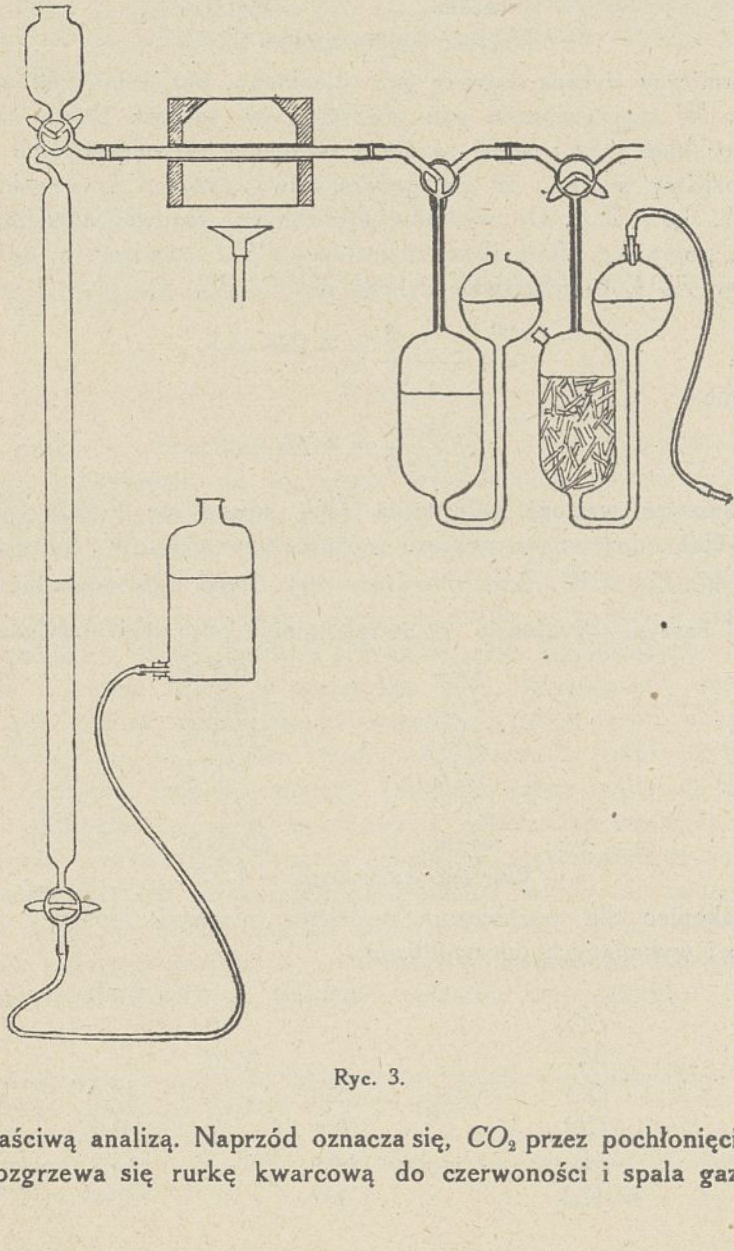
Tak znalezione punkty, odpowiadające procentom reakcji 2, odmierzamy na linji *FGL*. W podobny sposób znajdziemy na linji *EKM*:

% CO_2	% reakcji 1 (spalanie)
0	40
1	41,41
2	42,89
3	44,36
4	45,92
5	47,54
6	49,22
7	50,97
8	52,81
9	54,73
10	56,74
11	58,83
12	61,02

Ponieważ linje, odpowiadające jednakowym procentom CO_2, są linjami prostemi, wystarczy połączyć otrzymane punkty i w ten sposób uzyskujemy pęk linij, charakteryzujących zawartość CO_2 w gazie w każdym punkcie pola. W ten sposób obliczono i interpolowano wartości w celu wykreślenia innych pęków linij. Rysunek załączony jest niestety bardzo mały i przez to staje się zawikłany. W rzeczywistości stosujemy rysunek duży, wielkości około 1 m^2, a wtedy jest on zupełnie przejrzysty.

W poprzednim artykule proponowałem oznaczanie w gazie tylko ilości CO_2 i określanie jego wartości kalorycznej. Przekonałem się jednak, że

praktyczniej jest oznaczać CO_2 i N_2, gdyż oznaczenia te są proste, a wyniki dokładne. Aparatura, której używamy do analizy, składa się z biurety Buntego, rurki kwarcowej z tlenkiem miedzi, umieszczonej w piecyku szamotowym i ogrzewanej płomieniem płaskim, oraz dwóch naczyń absorbcyjnych. W jednem znajduje się ług sodowy, w drugiem fosfor w wodzie. To ostatnie naczynie służy jako zbiornik azotu, którym przepłókuje się przewody



Ryc. 3.

przed właściwą analizą. Naprzód oznacza się, CO_2 przez pochłonięcie w ługu, potem rozgrzewa się rurkę kwarcową do czerwoności i spala gaz z pozo-

stawieniem azotu. Np.: znaleziono 6,5 % CO_2 i 53 % N_2. Z wykresu odczytamy, że skład gazu jest następujący:

CO_2	6,5 %
N_2	53,0 %
CO	27,8 %
H_2	12,7 %
razem	100,0 %

Wartość kaloryczna = 1.240.

Graficzny wykres dotyczy gazu idealnego, bez domieszek innych składników. W rzeczywistości gaz generatorowy zawiera pewne ilości CH_4, przez co skład jego i cechy są nieco odmienne od odczytanych z wykresu. Przekonaliśmy się np., że gaz generatorowy gazowni krakowskiej zawiera stale ok. 0,6 % CH_4. Do wyników graficznych wprowadzamy zatem odpowiednią poprawkę. Jeśli ilość znalezionego CO nazwiemy a, ilość zaś znalezionego H_2 b, to poprawka wylicza się:

$$\frac{(a+b) \cdot a}{a+b+0{,}6} = \%\, CO \ (a_1)$$

względnie:

$$\frac{(a+b) \cdot b}{a+b+0{,}6} = \%\, H_2 \ (b_1)$$

Ponieważ wartość kaloryczna CH_4 równa się 9.550, CO = 3.065, H_2 = 3.090, odczytaną z wykresu wartość kaloryczną ($W.K$) przelicza się:

$$W.K_1. = W.K. + 57 - [(a - a_1) \cdot 30{,}65 + (b - b_1) \cdot 30{,}90]$$

W naszym przykładzie po uwzględnieniu poprawki otrzymamy:

CO_2	6,5 %
H_2	12,5 %
CO	27,4 %
CH_4	0,6 %
N_2	53,0 %
razem	100,0 %

Wartość kaloryczna = 1.279.

Nakoniec dla porównania podajemy pierwszą lepszą z analiz graficznych i wykonanych odczynnikami:

	anal.		graf.
CO_2		9,0	
N_2		52,6	
CO	23,4		23,9
CH_4	0,6		0,6
H_2	14,4		13,9
W. Kal.	1.237		1.224

Eine einfache Methode der Generatorgasanalyse.

Es wurde eine praktische Methode ausgearbeitet, welche gestattet, die Bestandteile des Generatorgases schnell graphisch zu bestimmen. Die Methode, nach einem Vorschlag von Wa. Ostwald, beruht auf der Verwendung eines Gibbs'schen Dreiecks. Es genügt die Bestimmung von CO_2 mittels Lauge mit nachfolgender Verbrennung des Gases über CuO zwecks N_2 Ermittlung — weitere Bestandteile und Eigenschaften des Gases kann man leicht graphisch finden. Der Verfasser erötert auf welche Weise die Rechnung durchgeführt wurde, um die Linien, welche den Prozentgehalten einzelner Bestandteile entsprechen, im Dreieck zu zeichnen. Da das Gas, mit welchem die vergleichenden Bestimmungen durchgeführt wurden, 0.6 % CH_4 enthielt, erfolgte mittels infacher Formeln eine Korrektur der Resultate.

JERZY KONARZEWSKI i A. E. J. VICKERS.

NIENORMALNE ZABARWIENIA WYPALONYCH GLIN [1]).

Wstęp.

W praktyce fabrycznej znane są od dawna wypadki powstawania czerwonawego zabarwienia na wyrobach ceramicznych takich jak fajans, t. j. wypalających się normalnie na kolor biały. Według hipotezy, podanej przez J. W. Mellora [2]), wyroby ceramiczne zawdzięczają swą barwę rozpadowi gliny w temperaturze około 500° na wolne tlenki krzemu, glinu i żelaza, które, łącząc się w normalnym biegu procesów w wyższych tempraturach, tworzą związki o barwie białej w przypadku glin, wypalających się na biało, i związki o barwie żółtej w przypadku glin, wypalających się na żółto. W pewnych jednak nienormalnych warunkach tlenek żelaza pozostaje stale poza obrębem reakcji, barwiąc wyroby ceramiczne na kolor czerwonawy lub tworząc oddzielne czerwone plamy. Zadaniem pracy niniejszej było ustalić możliwie dokładnie warunki powstawania takich nienormalnych zabarwień i spróbować określić bliżej procesy chemiczne, wywołujące te zjawiska.

Barwa wyrobów ceramicznych ma bardzo wielkie znaczenie praktyczne a mimo to w literaturze znajduje się bardzo mało prac, dotyczących tej dziedziny, i procesy chemiczne, powodujące powstawanie bardzo różnorodnych zabarwień wypalonych glin, są przeważnie niewyjaśnione.

---

[1]) Analogiczny artykuł został ogłoszony pod tytułem: The discoloration of clays during firing w Trans. Ceram. Soc. England **26**, 1—20, (1927).

[2]) B. Moore i J. W. Mellor. Trans. Ceram. Soc. England **12**, 58, (1913). — J. W. Mellor i A. P. Holderoft ibid. **10**, 94, (1911). — J. W. Mellor i A. Scott. ibid. **23**, 322—329, (1924) Przemysł chem. **11**, 543, (1927).

Seger [1]) podzielił gliny na cztery grupy w zależności od barwy jaką mają po wypaleniu i badał związek, jaki istnieje pomiędzy składem glin a tą barwą. Według niego barwa wypalonej gliny jest wywołana obecnością tlenku żelazowego. Stwierdził on jednocześnie, że tlenki wapnia i glinu wywierają duży wpływ na barwę wypalonej gliny. Własności czterech grup Segera dadzą się ująć jak następuje:

I. Gliny zawierające dużo tlenku glinu i bardzo mało tlenku żelaza; gliny te po wypaleniu mają barwę białą lub słabo żółtą.

II. Gliny zawierające dużo tlenku glinu i niewielkie ilości tlenku żelaza; gliny te po wypaleniu mają barwę słabo żółtą do ciemno żółtej.

III. Gliny zawierające mało tlenku glinu i dużo tlenku żelaza; gliny te wypalają się na czerwono.

IV. Gliny zawierające mało tlenku glinu i dużo tlenków żelaza i wapnia; gliny te wypalają się na żółto.

Klasyfikacja ta została ogólnie przyjęta, chociaż niektórzy autorowie [2]) nie zgadzają się z poglądem Segera, że tlenek glinu może wywołać powstawanie żółtej barwy wypalonej gliny. C. M. Makely [3]), wypalając mieszaniny gliny (ball clay), kwarcu, tlenku żelaza i tlenku glinu, wykazał, że mieszaniny bogate w tlenek glinu mają tendencję do wypalania się na barwę żółtą, potwierdzając w ten sposób poglądy Segera.

W praktyce fabrycznej znane są jednak wypadki, w których gliny, wypalające się normalnie na biało lub żółto, posiadają po wypaleniu wyraźne czerwonawe zabarwienie lub czerwone plamy [4]).

Zjawiska te badali Seger A., Hopwood i W. Jackson, oraz B. Moore i J. W. Mellor.

Seger [5]) wykonywał doświadczenia w tyglu porcelanowym z pokrywką, przez którą przechodziła rurka, umożliwiająca doprowadzanie różnych gazów podczas ogrzewania. Wyniki tych doświadczeń można streścić następująco. Związki siarki w atmosferze utleniającej nie wywołują szkodliwego wpływu na barwę glin wypalających się na biało, oraz takich glin wypalających się na żółto, które nie zawierają wapnia. Gliny wypalające się na żółto i zawierające wapno otrzymują w tych warunkach czerwone zabarwienie. Związki siarki w atmosferze redukującej wywołują czerwone zabarwienie u wszystkich rodzajów glin. Seger stwierdził również, że przejściowa atmosfera redukująca w piecu, zastąpiona następnie przez atmosferę utleniającą, wywo-

---

[1]) Seger, Gesammelte Schriften, 1896. 86.

[2]) E. Orton, Trans. Am. Ceram. Soc. **5**, 377, (1903).

[3]) Orin. Com. 8, Inst. Congr. Appl. Chem. 5—7, 16, (1912).

[4]) Tonwarenfabrikant **35**, 50, (1909). — Chem. Zeit. **37**, 441. — Trans. Ceram. Soc. England **11**, 184, (1912). — **15**, 75, (1912). — The Clayworker 79, 38, (1923). — Trans. Am. Ceram. Soc. **1**, 69, (1899). — **2**, 187, (1900). — **3**, 216, (1901). — **5**, 426, (1903).

[5]) Seger, Gesammelte Schriften, 1896. 98.

łuje jaśniejszą od normalnej barwę wypalonych glin, oraz, że każde nienormalne zabarwienie wypalonej gliny daje się usunąć przez kolejne wypalanie w atmosferze redukującej i utleniającej, powtarzane kilka razy na zmianę.

A. Hopwod i W. Jackson [1]) przeprowadzili szereg doświadczeń, starając się również zbadać, dlaczego niekiedy gliny wypalające się normalnie na biało lub żółto mają po wypaleniu barwę czerwoną. Wypalali oni próbki gliny ogniotrwałej i fajansu (earthenware) w piecu przemysłowym w następujących warunkach: a) w wypalonym kokrze, b) w niewypalonym kokrze, c) w niewypalonym kokrze w obecności siarczanu magnezu i wapnia. W pierwszym przypadku otrzymali normalną barwę glin, w drugim i trzecim próbki miały zabarwienie czerwone. Dla zbadania wpływu związków siarki na barwę gliny po wypaleniu, ci sami autorzy ogrzewali próbki gliny w rurze szklanej w piecu do spalań, przepuszczając jednocześnie strumień trójtlenku siarki. Wszystkie próbki zostały zabarwione na czerwono. Praca ich potwierdza więc badania Segera i podtrzymuje przypuszczenie, że związki siarki są przyczyną nienormalnego czerwonego zabarwienia wypalonych glin.

Wreszcie B. Moore i J. W. Mellor [2]) w pracy swej, opartej na spostrzeżeniach z praktyki również wypowiadają pogląd, że barwa wyrobów ceramicznych jest funkcją atmosfery, w której następowało wypalanie.

Opierając się na powyższych wskazówkach przystąpiono do zbadania wpływu pary wodnej i dwutlenku siarki na barwę wypalonej gliny.

Proces wypalania jest procesem bardzo złożonym [3]). Składniki gliny podlegają podczas wypalania zmianom dwóch typów: fizycznym, wywołanym przez podniesienie temperatury, i chemicznym, pociągającym za sobą złożone reakcje pomiędzy różnemi krzemianami. Wskutek tego badanie wpływu atmosfery na reakcje zachodzące w glinach podczas wypalania jest bardzo skomplikowane i trudne do ujęcia.

Aparatura, w której wykonano doświadczenia jest opisana poniżej. Temperaturę końcową wypalania 1000° wybrano w celu uniknięcia zbyt dużego stopnia witryfikacji. W doświadczeniach wstępnych stwierdzono, że wszystkie rodzaje barw powstają poniżej tej temperatury.

Materjał doświadczeń.

Z glin badanych uformowano cegiełki wielkości 4,5 × 2,5 × 1,2 *cm* i wysuszono w temperaturze 110°. Tablica I podaje analizę chemiczną tych glin. Dwutlenek siarki brano z syfonu.

---

[1]) Trans. Ceram. Soc. England **2**, 93, (1903).
[2]) „ „ „ „ **12**, 58, (1913).
[3]) E. Orton. Trans. Am. Ceram. Soc. **5**, 377, 1903. — Przemysł chem. **11**, 732, (1927).

Tablica I.

Rodzaj gliny	Kaolin *MW*	Kaolin *J. M.*	Glina plastyczna *PXX*	Glina plastyczna *BB*	„Cane Marl"	Glina ogniotrwała
SiO_2	47.36	45.08	49.98	43.20	59.76	58.79
TiO_2	—	—	1.00	0.58	0.99	2.18
Al_2O_3	38.05	38.34	35.30	33.71	22.01	23.07
Fe_2O_3	0.91	0.66	1.10	1.25	3.88	1·63
CaO	0.11	0.94	0.26	0.64	0.96	0.90
MgO	0.14	0.60	0.59	0.47	ślady	ślady
Alkalja	1.24	1.98	1.92	2.06	3.40	4.60
Strata podczas prażenia	12.19	12.40	10.10	18.20	9.00	9.70

Aparatura i sposób prowadzenia doświadczeń.

Pomijając kilka wstępnych doświadczeń badania prowadzono w rurze porcelanowej pieca elektrycznego. Próbki umieszczano w środku pieca na podstawach z cienkiej płytki. Gazy wprowadzano przez rurkę kwarcową i usuwano z pieca przez podobną rurkę zapomocą pompy wodnej. Rurki kwarcowe umieszczono w piecu zapomocą korków z azbestu. Aby zapewnić dobre mieszanie się gazów umieszczono przed próbkami przegrodę z otworami. Temperaturę mierzono zapomocą pyrometru termoelektrycznego, skalibrowanego według wzorcowego rodo-platynowego termoelementu w warunkach, odpowiadających warunkom doświadczenia.

Próbne cegiełki umieszczano w piecu w temperaturze pokojowej i natychmiast przepuszczano dość silny strumień powietrza zapomocą pompy wodnej. Pompa ta pracowała przez cały czas doświadczenia. Temperatura wzrastała w pierwszej grupie doświadczeń około 150^0 na godz., w drugiej grupie około 100^0 na godz. Czas wypalania w pierwszym przypadku był siedm godzin, w drugim dziesięć godzin. Gdy osiągnięto żądaną temperaturę, przepuszczano przez piec parę wodną, dwutlenek siarki lub mieszaninę tych gazów. Aby zapewnić utleniający charakter atmosfery w tej fazie wypalania doprowadzono jednocześnie pewną ilość powietrza ze zbiornika. Prędkość przepływu powietrza i dwutlenku siarki regulowano zapomocą manometrów różnicowych. Ilość pary wodnej określano przez ważenie kolby z wodą przed i po doświadczeniu. Para wodna przechodziła przez przegrze-

wacz. Po skończeniu wypalania w atmosferze tych gazów pozostały okres wypalania prowadzono w atmosferze powietrza, ssanego przez pompę wodną. Ssanie regulowano tak, aby mieć to samo ciśnienie na manometrze, umieszczonym poza piecem, jakie panowało podczas przepływu gazów. Próbki studzono w strumieniu powietrza, za wyjątkiem kilku doświadczeń z parą wodną, w których studzenie odbywało się w strumieniu pary wodnej.

Barwę wypalonych próbek określano zapomocą barwomierza Lowibond'a [1]).

Dla wykonania pomiaru barwy zapomocą barwomierza Lowibond'a umieszcza się badany przedmiot obok płytki z wzorcową barwą białą (płytka ta jest sprasowanym chemicznie czystym gipsem) przed tubą barwomierza. Tuba posiada dwa okienka — przez jedno widać badany przedmiot, przez drugi wzorcową płytkę. Na drodze światła od płytki wzorcowej wstawia się szereg kolorowych płytek szklanych, dobierając je tak, aby otrzymana barwa była identyczna z barwą przedmiotu. Płytki szklane są trzech zasadniczych barw: czerwone, niebieskie i żółte. Każda barwa zasadnicza ma szereg płytek, które tworzą skalę natężeń od 0,01 do 20 jednostek barwy. Skala oczywiście jest wybrana dowolnie. Barwy przedstawia się przez równanie — np. 0,5 czerwona + 0,3 niebieska.

Wyniki.

Aby ustalić nietylko ogólny wpływ pary wodnej i dwutlenku siarki na barwę wypalonych glin, lecz także aby otrzymać wskazówki, jak wpływ ten zmienia się w zależności od temperatury, przepuszczano powyższe gazy przez piec w różnych okresach wypalania.

Niektóre próbki wypalano powtórnie w temperaturze 1000° w strumieniu powietrza w ciągu 6 godzin, aby przekonać się, czy nienormalne zabarwienia glin dają się usunąć przez długotrwałe wypalanie w atmosferze utleniającej.

Wyniki tych doświadczeń są następujace:

1. Obecność pary wodnej w okresie dehydracji i w okresie utleniania, oraz obecność dwutlenku siarki podczas całego czasu wypalania wywołuje powstawanie czerwonawego zabarwienia glin, wypalających się normalnie na biało lub żółto.

2. Obecność pary wodnej w ostatnim okresie wypalania wywołuje słabsze zabarwienie niż to, jakie się otrzymuje podczas wypalania gliny w normalnych warunkach.

3. Wpływ tych gazów jest specjalnie duży w granicach temperatur 500°—600°.

---

[1]) Trans. Ceram. Soc. England **10**, 66, (1911).

4. Nienormalne zabarwienie wypalonej gliny daje się usunąć w większym lub mniejszym stopniu przez długotrwałe wypalanie w atmosferze utleniającej.

Dyskusja wyników.

Powyższe wnioski zgadzają się ogólnie z wcześniejszemi pracami, wymienionemi na początku tej pracy. Fakt, że wpływ zbadanych gazów jest jednakowy na różne rodzaje glin, wydaje się być wystarczającym dla stwierdzenia, że nienormalne zabarwienia wypalonych wyrobów ceramicznych spotykane w praktyce powoduje obecność pary wodnej i dwutlenku siarki, występujących stale w gazach spalinowych. Należy podkreślić, że wpływ pary wodnej na barwę wyrobów ceramicznych jest najniebezpieczniejszy w granicach temperatur 500°—600°, w których to temperaturach gazy spalinowe zawierają bardzo dużą ilość pary wodnej, pochodzącej z wypalonych wyrobów (dehydracja kaolinitu następuje głównie w tych temperaturach) i, jeżeli wentylacja pieca nie jest dostateczna, nienormalne zabarwienie może powstać niezwykle łatwo.

Co się tyczy podania wyjaśnienia tych zjawisk to w obecnym stanie pracy trudno jest znaleść odpowiednią hipotezę. Doświadczenia prowadzono głównie w celu określenia barwy wypalanych próbek i stąd aparatura nie była przystosowana do badania procesów chemicznych, wywołujących te zjawiska. To zadanie należy pozostawić dalszym badaniom w tej dziedzinie a na razie zadowolnić się zwróceniem uwagi na następujące.

Obecność pary wodnej musi opóźnić nieco proces dehydracji, który następnie odbywa się bardziej nagle w wyższej niż zazwyczaj temperaturze, wywołując prawdopodobnie bardziej pełny rozkład związków żelaza i dając w ten sposób więcej sposobności do powstawania czerwonego zabarwienia wypalonych glin.

Bielące działanie pary wodnej w wysokich temperaturach obserwowali A. E. Vickers i L. T. Theobald [1]). Działanie to autorzy ci tłomaczą dysocjacją wody na wodór atomowy lub zjonizowany i grupę hydroksylową, co wydaje się być bardzo prawdopodobne.

Działanie dwutlenku siarki na glinę podczas wypalania polega niewątpliwie na pochłanianiu tego gazu przez składniki gliny. Analizy próbek w jednem z doświadczeń wykazały wzrost ilości siarki w glinie wypalonej w porównaniu z analizą gliny wypalonej w normalnych warunkach [2]). Według Segera pochłanianie dwutlenku siarki przez glinę jest podowawane obecnością tlenku wapnia. Badania J. Zawadzkiego [3]) wykazały, że tlenek wapnia

---

[1]) Trans. Ceram. Soc. England 24, 98, (1925).

[2]) Ten sam fakt obserwował Seger.

[3]) Roczniki chem. 5. 488, (1925).

łączy się z dwutlenkiem siarki już w temperaturze 350° i że powyżej 600° reakcja idzie już z dużą prędkością, prowadząc do utworzenia w atmosferze utleniającej siarczanu wapnia. Lecz prawdopodobnie i inne składniki glin przyłączają dwutlenek siarki. Wynika to z obserwacyj uczynionych w czasie doświadczenia, w którym zauważono wydzielanie się dwutlenku siarki z próbek gliny już w temperaturze 700°, ogrzewanych uprzednio z tym gazem do temperatury 600°. ($CaSO_4$ rozkłada się dopiero powyżej 900°).

Pottery Laboratory. Stoke-on-Trent. Anglja.

SUMMARY.

The discoloration of clays during firing.

1. The effect of the influence of water vapour and sulphur dioxide on colour of fired clays has been investigated.

2. Both water vapour and sulphur dioxide produce a reddish colouration on white and yellow burning clays.

3. The action of these gases is the strongest in the range of temperatures between 500° and 600°.

BOGDAN KAMIEŃSKI.

O ZASTOSOWANIU NOWYCH METOD ANALITYCZNYCH DO LABORATORJÓW PRZEMYSŁOWYCH.

Część I.

Ostatnie postępy metod analizy miareczkowej, to jest potencjometrycznej, nie znalazły jeszcze u nas zastosowania w praktyce fabrycznej.

Podstawy teoretyczne tych metod leżą w elektrochemji ogniw koncentracyjnych i oksydacyjnych. Jeśli zastosujemy fundamentalne równanie Nernst'a

$$E = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p}$$

do ogniw koncentracyjnych w temperaturze 18° C, to po zamianie ln na log Brigg'a i podstawieniu za R, T, n, F odpowiednich wartości, otrzymamy:

$$E = -\frac{0{\cdot}0577}{n} \log \frac{P}{p}$$

ponieważ $R = 8{\cdot}316$ Volt. Coulomb, $T = 291$ i $F = 96500$ Coulomb.

Wedle Nernst'a P jest stałą dla każdego metalu, zaś ciśnienie p dla roztworów rozcieńczonych jest proporcjonalne do koncentracji; stąd

$$E = -\frac{0{\cdot}0577}{n} \log \frac{K}{c}, \qquad (1)$$

a ponieważ $c = 1 . c$, zatem

$$\varepsilon_0 = - \frac{0{\cdot}0577}{n} \log K \quad \text{i}$$

$$E = \varepsilon_0 + \frac{0{\cdot}0577}{n} \log c \qquad (2)$$

W ten sposób siła elektromotoryczna zależna jest od logarytmu koncentracji, czyli ma punkt zwrotny. Zmieniajmy koncentrację jonu jakiegoś metalu przez stałe dodawanie 0·1 cm^3 odczynnika strącającego dany metal w formie bardzo trudno rozpuszczalnego związku, a koncentracja metalu będzie się zmieniać w sposób stały wedle szeregu arytmetycznego, zaś napięcie zależne będzie od logarytmu, czyli w momencie praktycznego wytrącenia nastąpi największa zmiana napięcia pod wpływem dodatku 0·1 cm^3 odczynnika, gdyż ta sama ilość odczynnika strąci też samą ilość osadu, ale koncentracja jonu pozostającego w roztworze zmieni się gwałtownie w pobliżu końca reakcji.

Pochodna napięcia wykaże przy końcu maximum odpowiadające punktowi zwrotnemu. Mozolną rzeczą wydaje się tu dodawanie po 0·1 cm^3; pamiętać jednak potrzeba o tem, że w praktyce fabrycznej zawsze z góry wiadomo, ile trzeba dodać z biurety odczynnika, by zbliżyć się na 1—2 cm^3 do punktu końcowego miareczkowania, zatem ten skrupuł bardzo maleje; pozatem wystarczy dodawać po 0·25 cm^3, gdyż w praktyce otrzymujemy np. następującego rodzaju zmiany napięć:

Ilość cm^3 dodanych z biurety	34·50	34·75	35·0	35·25	35·50	35·75	36·0	36·25
Napięcie w *MV*	430	415	386	335	200	10	—60	—80
Zmiana napięcia	15	29	54	135	190	70	20	

Z szeregu tych liczb natychmiast widać, że maximum zmiany napięcia leży pomiędzy 35·50 a 35·75 cm^3, czyli w pobliżu 35·62 cm^3, jednakże ponieważ przed największym spadkiem napięcia 190 znajduje się spadek 135, a po największym tylko 70 *MV*, zatem maximum musi się znajdować pomiędzy 35·50 a 35·62 cm^3; granice błędu zawarte są z całą pewnością conajwyżej pomiędzy 35·50 cm^3 a 35·62 cm^3. Dokładność zatem prawie że doskonała.

Jeszcze jeden powód zawarty w naturze błędów czynionych przy analizie przemawia zatem, by stanowczo dodawać po 0·25 cm^3, a nie mniej. Przy odczytywaniu dziesiętnych na biurecie nikt ręczyć nie może za większą dokładność niż $^1/_4$ dziesiętnej, czy to z powodu błędu paralaksy, czy z powodu ograniczonej szybkości spływania cieczy na ścianach biurety, czy wreszcie z powodu różnic w kapilarnych własnościach powierzchni ścian biurety. Jeśli się pomylić o $^1/_4$ w jednej dziesiętnej w kierunku plus, a w następnej $^1/_4$ minus, to zamiast stosunku po sobie dodanych objętości 1 : 1,

otrzymamy stosunek 5:3, zatem jeśli np. teoretyczny spadek napięcia w tych porcjach powinienby wynosić w pierwszym 30 MV a w drugim 50 MV, to w przybliżeniu odczytane byłyby jednakie, zatem w pierwszym około 40 i w drugim tożsamo, na skutek kompenzacji błędu objętości przez napięcie.

Błąd ten zmniejszymy jednak 2·5 razy, jeśli odczytywać będziemy napięcie co 0·25 cm^3 [1]), a szybkość miareczkowania wzrośnie 2·5 razy, co dla celów przemysłowych zawsze, a dla naukowych często jest miarodajne. Jeżeli ponadto zważymy ten czynnik, że przy znajomości przebiegu krzywej na podstawie teorji Nernst'a, iloczynu rozpuszczalności trudno rozpuszczalnej soli, oraz dokładnej znajomości procesu chemicznego przebiegającego w zlewce, wystarczy kilka punktów krzywej, by dokładnie znaleść maximum pochodnej, to tembardziej zadawalać się będziemy miareczkowaniem porcjami większymi, a zato zbadamy dokładniej proces chemiko-fizyczny, który przebiega w danych warunkach podczas przeprowadzania analizy. Otwiera się tu duże pole dla krytycznego opracowania metod analitycznych dla fizykochemików.

Metodę tę zastosować można do argentometrji używając jako elektrody blaszki srebrnej.

Nietylko metody analityczne strącania osadów dadzą się śledzić potencjometrycznie, lecz także metody oksydacyjne i redukcyjne. W tym celu rozszerzono teorję Nernst'a do ogniw oksydacyjnych i redukcyjnych [2]).

Dodanie ładunku ujemnego w ilości 96500 Coulombów do gramjonu danej substancji jednoznaczne jest z redukcją np.:

$$Fe^{+++} + e \rightleftarrows Fe^{++}, \tag{3}$$

lub

$$Sn^{++++} + 2e \rightleftarrows Sn^{++}; \tag{4}$$

podobnie

$$Fe\,(CN)_6^{---} + e \rightleftarrows Fe\,(CN)_6^{----} \tag{5}$$

Jeżeli zastosujemy prawo działania mas [3]), otrzymamy:

$$\frac{[Fe^{+++}]\,[e]}{[Fe^{++}]} = K \tag{6}$$

lub ogólnie

$$\frac{[Ox]\,[e]^n}{[Red]} = K \tag{7}$$

---

[1]) Sprawą tą zresztą dla celów naukowych obszernie zajmują się F. Hahn i M. Frommer, Z. physik. Chem. **127**, 1. (1927).

[2]) W. Mansfield Clark, Public Health Reports, Reprint Nr. 823, p. 443, według Kolthoff'a, Potentiometric Titrations, a theoretical and practical Treatise. 1926.

[3]) Interesującem jest zastosowanie prawa działania mas do nabojów elektrycznych.

Np. równania

$$Mn\,O_4^- + 8\,H^+ + 5\,e \rightleftarrows Mn^{++} + 4\,H_2O$$

$$Cr_2\,O_7^{--} + 14\,H^+ + 6\,e \rightleftarrows 2\,Cr^{+++} + H_2O$$

dadzą się przedstawić po zastosowaniu prawa działania mas w formie:

$$\frac{[Mn\,O_4^-]\,[H^+]^8\,[e]^5}{[Mn^{++}]} = K \quad \text{i}$$

$$\frac{[Cr_2\,O_7^{--}][H^+]^{14}[e]^6}{[Cr^{+++}]^2} = K$$

Szlachetny metal zanurzony do mieszaniny redukcyjno-oksydacyjnej przyjmuje potencjał zależny od wartości $[e]$ i od stałej charakteryzującej dany układ redukcyjno-oksydacyjny A; czyli

$$E = \frac{RT}{F}\, ln\, \frac{A}{[e]} \quad \text{albo} \tag{8}$$

$$E = A' - 0{\cdot}0577\, log\,[e] \tag{9}$$

$$A' = \frac{RT}{F\; 0{\cdot}4343}\, log\, A$$

Wprowadziwszy w równanie (9), $[e]$ obliczone z równania np. (7), otrzymamy dla typu $Fe^{+++} + e \rightleftarrows Fe^{++}$,

$$E = A' - \frac{0{\cdot}0577}{n}\, log\, K - \frac{0{\cdot}0577}{n}\, log\, \frac{[Red]}{Ox} \tag{10}$$

Wyrażenie $A' - \frac{0{\cdot}0577}{n}\, log\, K$ ma wartość stałą dla danego układu i oznacza się przez ε.

Jeśli w wypadku równowagi wyrażonej równaniem (7), $[Red] = Ox$, wtedy,

$$E = A' - \frac{0{\cdot}0577}{n}\, log\, K.$$

Ogólnie zaś dla każdego stanu układu w temp. 18^0C

$$E = \varepsilon_0 - \frac{0{\cdot}0577}{n}\, log\, \frac{[Red]}{Ox} \tag{11}$$

Trudności występują jednak czasem przy stosowaniu tych równań, jeśli procesy redukcyjno-oksydacyjne nie są odwracalne; w tych wypadkach na razie trzeba oddawać głos tylko doświadczalnym faktom. Np. niezupełnie odwracalnymi systemami są nadmanganian i jon manganawy w kwaśnym roztworze, oraz dwuchromian i jon chromowy.

Ponieważ jednakże fakty przemawiają w sposób niedwuznaczny za możliwością stosowania metody nawet dla procesów nieodwracalnych i to z wielką dokładnością, zatem metoda potencjometryczna może mieć duże zastosowanie. Ogólnie rzecz biorąc siła elektromotoryczna jest indikatorem i zastępuje wskaźniki materjalne, które zawsze przesuwają równowagę, biorąc udział w reakcji, metody potencjometryczne natomiast dają możność nie naruszania równowagi przez zastosowanie sposobu mierzenia sił elektromotorycznych przez kompenzację lub stosowanie lamp katodowych. Bardzo dobrą stroną tego sposobu jest to, że punkt końcowy reakcji obserwuje się na ruchach wskazówki na tle podziałki, zupełnie nie zwracając uwagi na subjektywne zmiany koloru roztworu zależne od oświetlenia. W wielu wypadkach jest brak indykatorów do wykazania końca reakcji. Np. przygotowując roztwór do oznaczenia zawartości żelaza w badanej substancji, otrzymuje się zazwyczaj żelazo w postaci jonów trójwartościowych lub mieszaniny dwu i trójwartościowych. Do oznaczenia manganometrycznego trzeba przeprowadzić kłopotliwą i długą redukcję i usunąć ewentualnie jony chloru. Wszystkie te czynności wykonać musimy dlatego, że brak nam wskaźnika, któryby pozwolił stwierdzić zniknięcie jonów $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ i wystąpienie wszystkich jonów w postaci $Fe^{\cdot\cdot}$. Metoda potencjometryczna doskonale pozwala zastosować redukcję trójchlorkiem tytanu i daje rezultaty niezwykle dokładne.

Zaoszczędzić sobie tu można dużo drogocennego czasu, nie narażając się na przypadkowe popsucie analizy, tem prawdopodobniejsze, im więcej trzeba wykonać operacji, celem zanalizowania próbki, ani też na błędy również prawdopodobne, a trudne do zaobserwowania przy skomplikowanych metodach redukcji cynkiem.

Podobnież oznaczyć można antymon i cynę w ich stopach miareczkując część próbki dwuchromianem aż do utlenienia cyny oraz antymonu do 4 (cyna) względnie 5 wartościowego (antymon), przyczem otrzymuje się 1 skok potencjału, w momencie utlenienia obydwóch gatunków jonów; do drugiej części roztworu dodaje się roztworu sublimatu w nadmiarze tak, że otrzymuje się osad $HgCl$ i w ten sposób utlenia się $Sn^{\cdot\cdot}$ do $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, a antymon miareczkuje się dwuchromianem. Osad $HgCl$ nie utlenia się z powodu zbyt trudnej rozpuszczalności. Zresztą nietrudno ten osad odsączyć. Podobnymi sposobami oznaczyć można cały szereg metali obok siebie, nie uciekając się do skomplikowanych rozdzielań.

Tak np. można oznaczyć cynk obok żelaza z dosyć dużą dokładnością nie usuwając żelaza z roztworu przez sączenie. Wystarczy przy pomocy ługu potasowego (nie sodowego) strącić wodorotlenek żelaza w obecności metyloranżu, dodając tak długo ługu potasowego, aż metyloranż nada roztworowi w górnej części płynu kolor dokładnie obojętny (pomarańczowy). Dobrze jest używać wysokich zlewek i przygotować roztwory standardowe dla dokładnego rozpoznania zabarwienia. Następnie miareczkuje się roztworem

żelazocjanku potasowego zawierającym *ca* 50 *g* $K_4\ Fe(CN)_6$ i 1 *g* $K_3\ Fe(CN)_6$ w litrze. W tych warunkach wytrąca się najpierw trudniej rozpuszczalny żelazocjanek cynkowo-potasowy, a $K_3\ Fe(CN)_6$ pozostaje w roztworze, nadając elektrodzie z drucika platynowego lub złotego, ewentualnie karborundowego (wedle moich doświadczeń) swój potencjał. Jak tylko zabraknie cynku w roztworze, zmieni się nagle nabój elektrody (drutu) wskutek dalszego dodawania roztworu o przewadze jonu $Fe(CN)_6^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ i w tym punkcie zauważymy silny skok potencjału. W ten sposób uniknąć możemy filtrowawania żelaza, gdyż żelazo — i żelazicjanek wedle badań Fredenhagen'a [1]) nadają swój potencjał oksydacyjny elektrodzie platynowej bez względu na koncentrację jonów wodorowych w dosyć szerokich granicach, zaś jony żelazowe już w stosunkowo wyraźnie kwaśnych roztworach $p_H = 4$ do 5 praktycznie wobec przewagi jonów żelazi i żelazocjanowodorowych przestają działać.

Sposób wykonania.

Zazwyczaj wykonuje się analizy potencjometryczne w ten sposób, że w płynie badanym zanurza się elektrodę „wskaźnikową" w naszym wypadku zatem do roztworu np. $FeCl_3$ drut platynowy lub złoty i łączy się zlewkę (najlepiej z grubszego szkła) kluczem elektrolitycznym z elektrodą porównawczą, t. j. kalomelową (lub wodorową). Jak się jednak o tem przekonałem doświadczalnie nie wpływa to zupełnie na rezultat, jeśli się użyje zamiast elektrody kalomelowej, jako elektrody porównawczej, drutu miedzianego (może być amalgamowany) o grubości np. 2—4 *mm* (lepszy jest drut grubszy ze względów mechanicznych) zanurzonego w nasyconym roztworze siarczanu miedzi. Elektroda taka ma bardzo stały potencjał i nie psuje się tak łatwo jak elektroda kalomelowa.

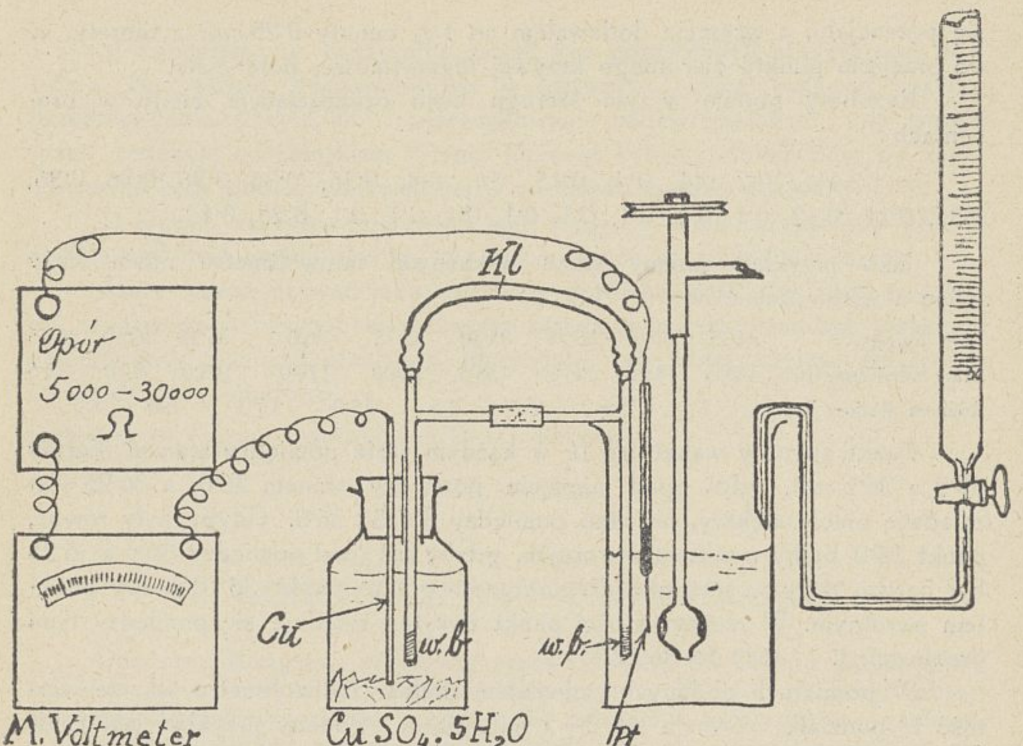
Wymagania jakie stawiamy elektrodzie porównawczej nie powinny przekraczać celu, t. j. wystarczy zupełnie, jeśli elektroda zachowuje w przeciągu kilkunastu minut, w których wykonywamy analizę, stały potencjał. To zaś śmiało powiedzieć można [2]) o elektrodzie miedzianej zanurzonej w nasyconym roztworze siarczanu miedzi. Klucz elektrolityczny powinien być dobrze zapchany z obydwu końców twardym wałeczkiem bibuły do filtrowania skręconym w palcach, poczem napełnia się go roztworem siarczanu lub chlorku potasu.

Jeśli po skończeniu analizy, będziemy stale ustawiać klucz po spłókaniu wodą do naczynia napełnionego roztworem siarczanu względnie chlorku potasu, to klucza takiego używać będziemy mogli wiele miesięcy.

---

[1]) Z. anorg. Chem. **29** (1902), 398.

[2]) Richards używał dobrego ogniwa Daniel'a, jako stałego źródła siły elektromotorycznej do metody kompensacji.



Objaśnienia do rysunku: *Kl*, klucz elektrolityczny; *Pt*, drut platynowy, złoty lub karborund; *w. b.*, wałeczki bibuły; *Cu*, drut miedziany.

Jeżelibyśmy chcieli całkowicie uniknąć utlenienia chlorku tytanu, to musielibyśmy wprowadzać stale do zlewki strumień CO_2. Pomijam tu znaną powszechnie konieczność przechowywania trójchlorku tytanu w naczyniach zabezpieczonych przed działaniem tlenu powietrza. Wskazówki objaśniające, jak wykonać aparaturę szklaną służącą do tego celu, znaleść można w nowszych podręcznikach chemji analitycznej i innych [1]).

Podczas pomiarów najlepiej jest przygotować sobie kawałek papieru z wyrysowaną tablicą, jak to widać na przykładzie podanym w pierwszej części artykułu. W pierwszej kolumnie względnie wierszu umieszcza się stan biurety, w drugiej potencjał odczytany, a w trzeciej obliczone różnice potencjałów przypadające na 0·25 lub 0·1 cm^3.

Oznaczając zawartość cynku w obecności do 60% żelaza w stosunku do cynku w 25 próbkach przy pomocy żelazocjanku dodawałem najpierw około $^9/_{10}$ ilości żelazocjanku potasu potrzebnej do osiągnięcia punktu najsilniejszej zmiany potencjału, następnie odczekałem 6 minut, aż do ustalenia

[1]) E. Müller, Die elektrometrische Massanalyse, 1926, s. 193.

się potencjału, a wreszcie dodawałem co 1½ minuty 0·25 cm^3 z biurety, aż do przejścia punktu zwrotnego krzywej logarytmowej potencjału.

Rezultaty podaję w tym szeregu liczb oznaczającym błędy w procentach:

± 0·14%, 0·2, 0·4, 0·4, 0·15, 0·1, 0·4, 0·36, 0·36, 0·36, 0·36, 0·36, 0·36, 0·12, 0·12, 0·1, 0·1, 0·1, 0·1, 0·1, 0·1, 0·1, 0·1, 0·25, 0·1.

Jako przykład zmiany stanu wskazówki miliwoltmetru niech służy jeden z wielu pomiarów:

Stan biurety:	34·75	35·0	35·25	35·50	35·75	36·0	36·25	36·50	36·75
Stan miliwoltmetru:	145·5	143·8	141·2	138·5	134·0	119·0	103·0	97·0	91·5
Różnica stanów mw.:	1·7	2·6	2·7	4·5	15·0	16·0	6·0	5·5	

Punkt zwrotny wahał się tu w każdym razie pomiędzy stanem biurety 36·0 a 36·1 cm^3, gdyż spad napięcia pomiędzy stanem 36·0 a 36·25 jest zaledwie nieco większy, niż stan pomiędzy 35·75 a 36·0. Gdyby były równe, punkt 36·0 byłby punktem zwrotnym, gdyby zaś spad pomiędzy 36·0 a 36·25 był bardzo duży w stosunku do poprzedniego, to punkt 36·12 byłby punktem zwrotnym. W rzeczywistości punkt zwrotny znajduje się pomiędzy temi granicami, t. j. 36·0 do 36·12.

W pomiarach podanych zmieniałem czułość miliwoltmetru tak, że wartość 1° podziałki równała się 2—5 milivoltom. Podany przykład jest trudnym przykładem, w wypadkach normalnych dokładność metody jest wielekroć większa; niewątpliwie zaś w podanym przykładzie możnaby osiągnąć dokładność jeszcze większą, gdyby dokładniejszą metodą (np. przy pomocy elektrody wodorowej) doprowadzać do stałego p_H roztwór zawierający cynk w roztworze, a żelazo w zawiesinie w postaci wodorotlenku. Konstatowanie p_H przy pomocy elektrody wodorowej jednakże nadaje się tylko do pracowni naukowej, przynajmniej w swym obecnym obrazie.

Dalsze prace nad nowymi metodami, które zezwalają na analizę volumetryczną potencjometryczną bez miliwoltmetru i bez jakiejkolwiek elektrody porównawczej są w toku.

Streszczenie części I.

Nowe metody analityczne, t. j. analizy miareczkowe dokonywane przy pomocy pomiaru siły elektromotorycznej, oparte na teorji ogniw koncentracyjnych i oksydacyjnych mają duże zalety gdyż:

1) Rozszerzając znacznie metodykę analityczną, zezwalają na miareczkowanie bez wskaźników i dają wyniki bardzo dokładne.

2) Dają możność dokonania analiz próbek zawierających kilka metali trudnych do rozdzielenia (np. cyna i antymon — stop łożyskowy), cynk obok żelaza.

3) Zezwalają na oznaczenie metali bez poprzednich przygotowań roztworu. Np. żelazo trójwartościowe w roztworze można oznaczyć bez poprzedniej redukcji cynkiem i miareczkowanie nadmanganianem, lecz wprost przez redukcję trójchlorkiem tytanu. Moment końca redukcji daje się zaobserwować przy pomocy miliwoltmetru w sposób bardzo dokładny.

4) Dzięki faktowi podanemu jako jeden z wielu przypadków pod 3) analizę wykonać można szybko, nie tracąc czasu na redukcję cynkiem.

Autor zaleca używać jako elektrody porównawczej elektrody miedzianej zanurzonej w nasyconym roztworze siarczanu miedzi, zamiast elektrody kalomelowej. Zamiast elektrody platynowej lub złotej używać też można elektrody karborundowej.

Instytut chemji fizycznej i elektrochemji U. J. w Krakowie.

VII. KONGRES CHEMJI PRZEMYSŁOWEJ.

Doroczny Kongres, urządzany przez „Société de Chimie Industrielle“, odbył się w dniach 16—22 października r. b. w Paryżu. Program obrad obejmował przedewszystkiem zagadnienia, związane z technologją organiczną i przemysłem rolnym, zaś streszczenie wygłoszonych referatów znajduje się w kwartalnym biuletynie T-wa Chemji Przemysłowej (Bulletin de la Société de Chimie Industrielle“, Juillet-Août-Septembre, 1927). Jak zwykle zresztą, wkrótce ukaże się obszerne sprawozdanie kongresowe, w którem opublikowane będą in extenso odczyty i komunikaty, podane do wiadomości na tegorocznym zjeździe.

To też dla polskiego czytelnika znacznie ciekawszem od pobieżnego — z konieczności — streszczenia bardziej interesujących referatów, będzie podzielenie się wrażeniami z wycieczki, jaką zorganizowano dla uczestników Kongresu do fabryki barwników, należącej do Zakładów Kuhlmanna — w Villers-St.-Paul.

Obecnie największy kompleks fabryk chemicznych we Francji, znany pod firmą „Etablissements Kuhlmann“, rozwinął się z niewielkiego warsztatu, założonego przez Fryderyka Kuhlmanna w r. 1825 w Loos pod Lille; celem fabrykacji było początkowo wytwarzanie kwasu siarkowego; pierwsza komora ołowiana posiadała objętość 1400 m^3 [1]). Wkrótce zaczęto produkować sole kw. siarkowego, superfosfaty oraz sodę przy pomocy metody Leblanca; wreszcie rozszerzono ramy fabrykacji, wytwarzając kw. mrówkowy, czerń zwierzęcą i żelatynę. W r. 1843 rozpoczęto produkcję kw. azotowego, w 1844 — chlorku bielącego.

Z biegiem czasu wzrost fabryki powoduje zakupienie nowych objektów — w La Madeleine, Saint-André, Amiens, Roubaix-Wattrelos, Dun-

[1]) Szczegóły, dotyczące historji zakładów, zaczerpnięte są z rozdawanej podczas zwiedzania fabryki w Villers-St.-Paul książki, wydanej ku upamiętnieniu stulecia Towarzystwa (Cent ans d'industrie chimique. Les Etablissements Kuhlmann 1825—1925“). Paris, 1925.

kierce i wybudowanie wytwórni w Rieme-Extvelde w (Belgji). Produkcję rozszerzono na siarczan amonu, związki chloru i drobne artykuły syntetyczne.

Wojna zniszczyła fabryki Towarzystwa, które w początkach r. 1919 przystąpiło do odbudowy. Ilustracją zniszczenia może być fakt, że ogólny tonnaż prodkcji w r. 1914 wynosił 339.540 *t*, w 1920 — 128.111 *t*.

Po wojnie zaczyna się szybki i intensywny rozwój fabryk Kuhlmanna, ukoronowany fuzją z „Compagnie Nationale de Matières Colorantes et de Produits Chimiques", dokonaną na dzień 1 stycznia 1924.

„Compagnie Nationale" założona była w początku r. 1917, z głównym celem fabrykacji barwników. Rok 1919 przyniósł techniczne rozwiązanie i wypuszczenie na rynek syntetycznego indygo, zaś dalsze lata wrost produkcji tak pod względem tonnażu, jak ilości gatunków barwników. Liczbowo rozwój ten przedstawia się w sposób następujący:

Rok	1920	1921	1922	1923	1924
Ilość marek	25	184	564	887	1.036
„ tonn	25	3.846	4.094	5.964	9.092

Fuzja obydwu Towarzystw, które rozporządzają kapitałem 180,000.000 franków, przyczynia się do dalszego rozkwitu francuskiego przemysłu chemicznego; zespolenie interesów wielkiego producenta związków nieorganicznych (Kuhlmann) z ich najpoważniejszym konsumentem (Cie. Nationale) zapewnia obydwom korzystną konjunkturę co do regularnej sprzedaży wytworów i zaopatrzenia w surowiec.

W chwili obecnej połączone Towarzystwa posiadają 15 fabryk we Francji, jedną w Belgji oraz partycypują poważnym udziałem, zapewniającym głos decydujący w 13-tu fabrykach francuskich oraz w 5-ciu zagranicznych.

Zwiedzana przez uczestników VII Kongresu Chemji Przemysłowej fabryka w Villers-St.-Paul znajduje się w odległości 4 *km* od Creil (na północ od Paryża) i zajmuje ok. 45 *ha* powierzchni. Rozporządza energją 3.500 *K. M.*, dostarczaną przez okręgową elektrownię; powierzchnia ogrzewalna kotłów wynosi 2.500 m^2. Produkcja obejmuje: indygo syntetyczne, alizarynę i inne pochodne antrachinonu, barwniki azowe, syntetyczny kwas octowy, hydrosulfit, syntetyczny kwas ftalowy i jego pochodne (rodaminy), czernie siarkowe, nigrozyny, błękit metylenowy i t. d.

Dwie są cechy zewnętrzne, charakteryzujące w oczach szybko oprowadzanych gości fabrykę w Villers-St.-Paul. To wzorowa czystość i rozmieszczenie laboratorjów fabrycznych. Jasne jest, że fabryka — mimo panującego ruchu — przybrała odświętny wygląd na dzień jej zwiedzania; jednak fakt, że czynny warsztat można doprowadzić do stanu wzorowej czystości świadczy o jej znakomitej organizacji i celowem rozplanowaniu. Istotnie, fabryka w Villers-St.-Paul jest fabryką nową; jej urządzenia stanowią ostatni wyraz techniki, zbudowane są z olbrzymim rozmachem i myślą o przyszłości (tak np. instalacja do syntezy indyga wytwarzać może, według informacyj oprowadzających, 300 tonn miesięcznie). Aparatura do produkcji

syntetycznego kw. octowego, zbudowana z blach glinowych, jest pierwszem — co do celowości konstrukcji — urządzeniem w świecie.

Fabrykę rozplanowano w ten sposób, że dla każdej produkcji przeznaczony jest oddzielny, nie komunikujący się z innemi, budynek; w bocznych jego skrzydłach znajdują się laboratorja, obsługujące jeden tylko oddział fabryki.

Ta decentralizacja pracy laboratoryjnej przeprowadzona jest nader konsekwentnie.

Prace analityczne, badawcze i próbna produkcja w skali półfabrycznej — odbywają się wyłącznie w laboratorjach oddziałowych, co pozwala skupić uwagę na określonych zagadnieniach, nie rozpraszając jej wśród szeregu różnych problemów.

Laboratorjum centralne — w znaczeniu raczej topograficznem niż rzeczowem — istnieje tylko w zakresie praktycznego wypróbowania produktów. Barwniki „Et. Kuhlmann" — przed wypuszczeniem na rynek — kierowane są do swej centralnej pracowni, gdzie znajduje się szereg minjaturowych warsztatów farbiarskich i drukarskich, pracujących analogicznie do wielkich farbiarni i drukarni. Są tu więc drobne fabryczki kolorystyczne, wełniane, bawełniane, jedwabne, sztucznych włókien, lnu i t. d., papiernicze, skórne i inne. Nabyte doświadczenie koryguje produkcję barwników i daje bogaty materjał do dalszych studjów.

Zaznaczyć wreszcie należy, że fabryka w Villers-St.Paul zajmuje się w dziale barwnikarskim wyłącznie tylko produkcją barwników z półproduktów, nie wytwarzanych na miejscu. Są one dostarczane z innych fabryk, wchodzących w skład „Etablissements Kuhlmann".

Wycieczka paruset osób, zwiedzających fabrykę w Villers-St.-Paul, nie mogła z natury rzeczy wniknąć głębiej w istotę procesów wytwórczych ani wyłowić ich cech specyficznych dla danego zakładu. Należy się jednak głęboka wdzięczność Zarządowi Towarzystwa, który pozwolił nam zaznajomić się z jedną z najważniejszych komórek żywotnego organizmu francuskiego przemysłu chemicznego. *Tadeusz Zamoyski.*

STATYSTYKA ŚWIATOWA WIELKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO Z ROKU 1913 W PORÓWNANIU Z R. 1924/25.[1])

Światową wytwórczość przemysłu chemicznego ocenia Dr. Ungewitter w 1913 r. na 10 miljardów marek złotych, zaś w 1924 roku na 18 miljardów marek złotych, z tego przypada na St. Zjednoczone w 1913 roku 34%, na Niemcy 24%; w 1924 roku udział St. Zjednoczonych podnosi się na 47%, udział Niemiec spada do 17% światowej produkcji chemikalji.

Wywóz wszelkich wytworów przemysłu chemicznego w tym czasie przedstawia się w poszczególnych krajach następująco:

---

[1]) Na podstawie materjałów konfer. ekonomicznej w Genewie w kwietniu br. (Chem. Industrie i Ind. Eng. Chem.).

Kraj	1913		1925	
	miljony mk.	%	miljony mk	%
Niemcy	910	28.4	930	23
St. Zjednoczone	310	10	650	16
W. Brytanja	500	15.6	550	13.6
Francja	310	9.7	540	13.3
Chile	470	14.6	450	11.
Włochy	65	2	170	4.2
Belgja	180	5.6	175	4.3
Holandja	180	5.6	140	3.5
Szwajcarja	60	1.9	130	3.2
Austro-Węgry	90	2.8	—	—
Węgry	—	—	5	0.1
Czecho-Słowacja	—	—	50	1.3
Austrja	—	—	40	1.0
Polska	—	—	15	0.4
Szwecja	30	0.9	70	1.7
Norwegja	40	1.2	45	1.1
Japonja	55	1.7	90	2.2
razem	3200	100	4050	100

Przywóz produktów chemicznych w tymsamym okresie czasu do różnych krajów ilustruje następne zestawienie:

Kraj	1913 r.		1924 r.		1925 r.	
	milj. mk	%	milj. mk.	%	milj. mk.	%
Niemcy	490	17.7	160	5.8	240	7.8
St. Zjednoczone	520	18.8	580	20.9	700	22.8
W. Brytanja	290	10.5	310	11.2	340	11.1
Francja	250	9.1	290	10.5	270	8.8
Włochy	130	4.7	120	4.3	140	4.6
Belgja	180	6.5	140	5.0	140	4.5
Holandja	250	9.1	160	5.8	180	5.9
Szwajcarja	50	1.8	90	3.2	90	2.9
Austro-Węgry	120	4.3	—	—	—	—
Węgry	—	—	30	1.1	25	0.8
Czecho-Słowacja	—	—	90	3.2	100	3.3
Austrja	—	—	50	1.8	45	1.5
Polska	—	—	50	1.8	50	1.6
d. Rosja	160	5.8	—	—	—	—
Sowiety	—	—	45	1.6	100	3.2
Szwecja	35	1.3	65	2.3	70	2.3
Chiny	100	3.6	210	7.6	210	6.8
Japonja	100	3.6	220	8.0	200	6.5
Indje	70	2.5	140	5.0	150	4.8
razem	2765	100	2775	100	3075	100

Najlepszym okazem wielkiego przemysłu chemicznego jest produkcja kwasu siarkowego. Poniżej mamy zestawienie produkcji pirytów, siarki rodzimej oraz kwasu siarkowego:

Produkcja pirytów w tysiącach tonn.

Kraj	1913 r.	1924 r.
Niemcy	269	160
Austrja	4	28
W. Brytanja	12	6
Francja	311	181
Szwecja	34	66
Norwegja	441	403
Hiszpanja	3196	2212
Portugalja	341	200
Włochy	317	516
Rumunja	—	33
Grecja	129	52
Algier	—	18
St. Zjednoczone	347	163
Kanada	144	26
Japonja	115	221
Australja	10	12
razem	5720	4297

Hiszpanja dostarcza ponad 50% produkcji światowej pirytu.

Produkcja kwasu siarkowego w tysiącach tonn.

Kraj	1913 r.	1925 r.
Niemcy	2700	1800
W. Brytanja	1800	1800
St. Zjednoczone	3150	6300
Francja	1480	1840
Belgja	580	740
Holandja	60	140
Polska i Gdańsk	100	320
Hiszpanja	—	230
Danja	100	175
Szwecja	135	140
Jugosławja	—	100
Czecho-Słowacja	—	210
Węgry	620	80
Austrja	—	70
Szwajcarja	50	50
Włochy	770	1075
razem	11545	14580

Produkcja siarki w tysiącach tonn.

Kraj	1913 r.	1924 r.
Włochy	386	295
Hiszpanja	8	19
St. Zjednoczone	499	1240
Chile	7	11
Japonja	59	45
Francja	2	3
razem	961	1613

Związków azotu wyprodukowano w poszczególnych krajach:

Kraje	1913 r.	1924 r.	1925 r.
	w tysiącach tonn		
Europa			
Niemcy	121	360	450
Austrja	—	6·8	0·8
Czecho-Słowacja	7	5	6
Węgry	—	0·5	0·5
Belgja	10	13	14
Danja	0·5	0·5	0·6
Hiszpanja	3	2	0
Francja	18	29	33
W. Brytanja	90	86	88
Włochy	5	13	17
Norwegja	15	20	—
Holandja	1	7	8
Polska	—	11	20
Rumunja	—	—	2
Szwecja	4	7	7
Szwajcarja	1	2	5
Jugosławja	—	6	7
Azja			
Japonja	3	27	33
Afryka			
Afryka-południowa	0·2	0·2	—
Ameryka			
St. Zjednoczone	36	102	98
Kanada	5	15	24
Chile	304	367	385

Ogólna wytwórczość związków azotu wyniosła:

	1913 r.		1924 r.		1925 r.	
	tys. tonn	%	tys. tonn	%	tys. tonn	%
Syntetyczne związ. azotu	55	7.1	410	38.8	550	44
Amonjak z pieców koks.	283	36.7	280	26.5	325	26
Saletra chilejska	433	56.2	367	34.7	375	30
razem	771	100	1057	100	1250	100

Metoda cyjanamidowa.

Kraj	Ilość fabryk	Możliwa produkcja tonn	Produkcja 1926 r. tonn	Uwagi
Niemcy	4	94000	63000	
Francja	8	53500	15250	
Włochy	4	17000	8000	
Szwajcarja	1	2500	2500	
Japonja	4	20000	20000	
St. Zjednoczone	1	40000	0	nie pracuje
Kanada	1	25000	25000	
Jugosławia	2	14000	7000	
Polska	1	30000	17000	
Czecho - Słowacja	1	6000	4000	
Norwegja	1	15000	4500	
Rumunja	1	5000	3000	
Szwecja	2	6000	5000	
razem	31	328000	174250	

Metody syntezy amonjaku.

Kraj	Ilość fabryk	Możliwa roczna produkcja w tonnach	Uwagi
St. Zjednoczone	8	36330	Dwie fabryki w 1926 r. w budowie
Niemcy	3	402500	jedna w budowie
W - Brytanja	2	17000	jedna w budowie
Francja	13	111000	siedem w budowie
Włochy	8	64650	dwie w budowie
Belgja	3	22000	jedna w budowie
Hiszpanja	3	4400	
Japonja	4	53000	dwie w budowie
Polska	1	3000	w budowie
Czecho - Słowacja	1	4500	"
Szwajcarja	1	2000	
Szwecja	1	2500	w budowie
razem	48	625880	

Poszczególnemi metodami wyprodukowano syntetycznych związków azotu:

Metoda łukowa.

Kraj	Ilość fabryk	Możliwa produkcja tonn	Produkcja 1926 r. tonn	Uwagi
Norwegja	2	39000	38000	
Niemcy	1	4500	0	nie pracował
Francja	2	1250	1250	
Austrja	1	1000	1000	
St. Zjednoczone	1	300	300	
razem	7	46050	40550	
trzy metody fabrykacji synt. amon.				
razem	86	999930		

S. M.

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

2. TECHNOLOGJA NIEORGANICZNA.

WŁODZIMIERZ BOBROWNICKI

O NIEKTÓRYCH NAJWAŻNIEJSZYCH NAWOZACH MIESZANYCH I KOMPLETNYCH

Tak w przemyśle nawozów sztucznych jak i w rolnictwie spotykają się z coraz to bardziej rosnącem zainteresowaniem nawozy mieszane i skoncentrowane. Nowy ten kierunek wyszedł z Ameryki, gdzie już oddawna wyrabia się nawozy zwane „complete“ lub „mixed fertilizer“. Nawozy te zawierają zwykle trzy główne pierwiastki odżywcze dobrane w stosunkach odpowiednio do celu, w jakim mają być stosowane. W Europie duże zasługi w wprowadzeniu nawozów mieszanych ma Badische Anilin Soda Eabrik, która już w roku 1919 zaczęła je produkować.

W rozpowszechnieniu nawozów mieszanych silnie zainteresowany jest przemysł azotowy, który ma nadzieję, że rozpowszechnienie tych nawozów zwiększy zapotrzebowanie azotu związanego, a zatem usunie groźbę hyperprodukcji związków azotowych. Że groźba hyperprodukcji chwilowej nie jest wykluczoną, świadczy żywiołowy wprost rozwój przemysłu syntetycznego amonjaku. Według Nernst'a i Schermann'a[1]) znajdujące się w budowie nowe wytwórnie amonjaku syntetycznego w Europie, obliczone są na produkcję około 150.000 tonn azotu związanego rocznie, cyfry te nie są zupełne, gdyż Nernst i Schermann nie uwzględnili wszystkich budujących się obecnie zakładów, między innemi dwóch fabryk obliczonych, każda na produkcję po 60.000 tonn azotu związanego rocznie, budowanych przez gwarectwa Mont-Cenis i Hibernia. Nie przesadzając można przyjąć, że w ciągu roku 1928 w samej Europie zwiększy

[1]) Ind. Eng. Chem. **19.** 912, (1927).

się produkcja amonjaku syntetycznego o około 250.000 tonn azotu związanego rocznie. Stagnacja, którą ten wzrost przynieść może dla pewnych związków azotowych będzie przypuszczalnie tylko chwilową i przy odpowiedniej propagandzie, oraz podniesieniu kultury rolnej na wschodzie Europy, nie mówiąc już o innych częściach świata, znowu otworzą się przed przemysłem azotowym duże możliwości.

Przy problemie wyrobu nowych form nawozów a w szczególności nawozów mieszanych staje przemysł wobec dwóch trudności, jednej technicznego rozwiązania zadania, i drugiej bodaj że poważniejszej trudności rozpowszechnienia nowego produktu w rolnictwie. Powszechnie wiadomo, jak trudno przyjmuje rolnictwo nowe nawozy, czego klasycznym przykładem jest azotniak, który dopiero po długim czasie propagandy stał się cenionym i pożądanym nawozem.

Ze szczególnie zimnem przyjęciem spotkały się w rolnictwie nawozy kompletne, przyjęciem, które sobie trudno wytłumaczyć, biorąc pod uwagę, że przez stosowanie nawozów tych, rolnik oszczędza sobie kosztów mieszania, względnie kilkakrotnego wysiewania, następnie opłaca mniejszy fracht i nie zajaławia swej gleby substancjami nieraz szkodliwemi dla roślin a zawartemi w balaście nawozów rozcieńczonych. Niechęć do stężonych nawozów kompletnych tłumaczy Waeser [1]) faktem, że rolnicy przyzwyczaiwszy się do siarczanu amonowego z 20—21% azotu amonjakalnego, saletry z 15—16% azotu kwasowego i do 40-to względnie 80-cio % soli potasowych dozują w tych samych ilościach również i stężone nawozy kompletne, płacąc zaś za jednostkę wagową tych nawozów wyższe ceny nie otrzymują proporcjonalnie większych plonów z powodu przenawożenia roli.

Jak wyżej wspomniano, czołowe miejsce w produkcji nawozów mieszanych zajmuje Ameryka, gdzie rolnicy używają wyłącznie nawozów kompletnych. Amerykańskie kompletne nawozy sztuczne zawierają jednak jeszcze sporo balastu ; na 500.000 tonn zużytych tam nawozów kompletnych wypada tylko 60—70.000 tonn substancji dla roślin odżywczych [2]).

Najlepiej wprowadzonym nawozem mieszanym azotowo-fosforowym jest superfosfat amonjakalny, który otrzymuje się przez zmieszanie superfosfatu z siarczanem amonowym. Również zamiast siarczanu używa się chlorku amonowego. Mieszanki z chlorkiem amonowym nie można jednak długo przechowywać w workach, które już po kilku dniach niszczeją wskutek działania wywiązującego się kwasu solnego [3]).

Nasycanie superfosfatu amonjakiem gazowym daje produkt zwany Superam, zawierający 4,10% azotu, 15,77% P_2O_5 całkowitego, 11,95% P_2O_5 rozpuszczalnego w wodzie. Gerlach [4]) otrzymuje przez nasycanie amoniakiem superfosfatu nawóz zawierający 33,71% siarczanu amonowego, oraz 2,74% fosforanu wapnia dwuzasadowego i 30,1% fosforanu wapnia trójzasadowego.

Przez równoczesne roztwarzanie azotniaku i fosforytów kwasem siarkowym otrzymuje się produkt o 11% N_2 i 11% P_2O_5.

American Cyanamide Co. wprowadziła na rynek amerykański nawóz fosforowo-azotowy zwany Ammophos, który otrzymuje się przez zadanie fosforytów nadmiarem kwasu siarkowego i po odsączeniu roztwór neutralizuje się amonjakiem. Ammophos zawiera 13—20% NH_3 i 40% P_2O_5.

Sporo pracy włożono w rozwiązanie problemu roztwarzania fosforytów kwasem azotowym. Zastąpienie kwasu siarkowego kwasem azotowym ma jednak poważne

[1]) Metallbörse **16**. 2353. (1926).

[2]) Chem. Industrie **49**. 1098. (1926.)

[3]) Die Fabrikation des Superphosphates. Verein Deutscher Dünger-Fabrikanten, Vieweg 1926. 211.

[4]) Dix ans d'efforts. I. 393.

niedogodności. W zwykłym superfosfacie tworzący się gips przez wiązanie wody zestala całą masę, co nie ma miejsca w superfosfacie otrzymywanym przy pomocy kwasu azotowego, który to superfosfat przeciwnie zawiera tak silnie higroskopijny składnik, jakim jest $CaNO_3$. Odparowywanie jest niewskazane, gdyż w czasie odparowywania kwas fosforowy wypiera kwas azotowy. Nawet przy odparowaniu w niskich temperaturach pod zmniejszonem ciśnieniem następuje cofanie się rozpuszczalnego kwasu fosforowego. W Szwecji otrzymywano przez odparowywanie pod zmiejszonem ciśnieniem produkt [1]) zawierający 7—8% azotu i 20% kwasu fosforowego w formie fosforanu dwuzasadowego.

Doświadczenia, które wykonano w tym kierunku w tutejszem laboratorjum nie wypadły zachęcająco. Przy przeróbce fosforytów lubelskich o zawartości 14,1% P_2O_5 otrzymano po roztworzeniu kwasem azotowym i następnem wysuszeniu produkt zawierający 12,55% całkowitego P_2O_5, 0,94% P_2O_5, rozpuszczalnego w wodzie, i 4,0% N_2, fosforyt afrykański po roztworzeniu i osuszeniu zawierał 17,99% całkowitego P_2O_5, 0,48% P_2O_5, rozpuszczalnego w wodzie i 5,81% N_2. Po kilku dniach stania na powietrzu w obu wypadkach z wysuszonego produktu tworzyła się błotnista masa.

Idealnemi nawozami fosforowo-azotowemi są fosforany amonowe. W Niemczech wyrabia się przeważnie fosforan dwuzasadowy pod nazwą Diammonphos, w Ameryce zaś bardziej rozpowszechniony jest fosforan jednozasadowy, który jest wprawdzie bardziej higroskopijnym, lecz trwalszym, gdyż fosforan dwuzasadowy pod wpływem wilgoci przechodzi w fosforan jednozasadowy tracąc przytem amonjak.

Leunaphos wyrobu B. A. S. F. jest mieszaniną siarczanu amonowego i fosforanu amonowego dwuzasadowego i zawiera 25% NH_3 oraz 15% P_2O_5.

Z dalszych nawozów azotowo-fosforowych należy wymienić mieszaniny superfosfatu z azotanami sodowym lub amonowym, mieszanki fosforytów z azotanem amonowym, tomasówki z mocznikiem, mocznika z fosforanem amonowym i azotanu amonowego z fosforanem amonowym.

Z nawozów azotowo-potasowych najciekawszym jest azotan potasowy otrzymywany dotychczas przez podwójną wymianę. Obecnie pracuje się dużo nad opracowaniem metody otrzymania azotanu potasowego przez działanie kwasu azotowego na chlorek potasowy.

Dalszym nawozem powyższego typu jest saletra potasowo-amonowa o 8% azotu amonjakalnego, 8% azotu kwasowego i 25% K_2O.

Claude zaadaptował metodę Solvay'a, [2]) do wyrobu nawozu azotowo-potasowego nazwanego Potazot, zastępując w procesie Solvay'a sól kamienną alzackim sylwinitem a więc mieszaniną chlorku sodowego z chlorkiem potasowym, ten ostatni nie bierze udziału w reakcji z węglanem amonowym i wydziela się go z ługu po odsączeniu od dwuwęglanu sodowego przez oziębienie; przyczem wypada również chlorek amonowy. Potazot zawiera około 58% NH_4Cl i 32% KCl. Jako produkt uboczny otrzymuje się dwuwęglan sodowy.

Z nawozów potasowo-fosforowych najważniejszym jest fosforan potasowy jednozasadowy, który otrzymuje się przez działanie kwasu fosforowego na węglan potasowy lub na siarczan, względnie chlorek w wyższej temperaturze.

W produkcji nawozów kompletnych na pierwsze miejsce wysunęła się I. G. Farbenindustrie. Pierwszym nawozem kompletnym swego wyrobu, który I. G. rzuciła na rynek, była Leunaphoska, zawierająca 25% NH_3 15% P_2O_5 i 13% K_2O,

---

[1]) Fortschritte in der anorg. chem. Ind. I. cz. 2. s. 2191.
[2]) Dix ans d'efforts. I. 408.

obecnie już niewyrabiana, możliwe że z powodu za niskiej wartości P_2O_5 w stosunku do dwóch dalszych składników odżywczych, stosunek bowiem tych składników w Leunaphoska jest jak 5 : 3 : 4 podczas, gdy w Niemczech kieruje się stosunkiem 4 : 10 : 4, w ten sposób leunaphoska zawierałaby za mało kwasu fosforowego[1]. Dalszemi dwoma kompletnemi nawozami są Nitrophoska I. G. I. i Nitrophoska I. G. II. Nawozy te nie są mieszaniną poszczególnych związków chemicznych, lecz składniki są związane między sobą chemicznie jako sole podwójne, co gwarantuje niezmienność ich składu. Wzajemny stosunek części odżywczych w tych nawozach został ustalony według żądań rolnictwa.

Nitrophoska I. G. I. zawiera około 51% substancji odżywczych, w tem 17,0% N_2, 11,7% rozpuszczalnego we wodzie P_2O_5, 21,1% K_2O i około 1% rozpuszczalnego w cytrynianie i kwasie cytrynowym P_2O_5.

Nitrophoska I. G. II. zawiera około 51,5% substancji odżywczych, w czem 14,7% N_2 10,2% rozpuszczalnego w wodzie P_2O_5 25,6% K_2O i około 0,9% rozpuszczalnego w cytrynianie i kwasie cytrynowym P_2O_5.

Stosunek substancyj odżywczych.

Nitrophoska I. G. I. 1 część N_2: $^3/_4$ części P_2O_5: 1 $^1/_4$ części K_2O.

Nitrophoska I. G. II. 1 część N_2: $^3/_4$ części P_2O_5: 1 $^3/_4$ części K_2O.

Oba nawozy zawierają azot w $^1/_3$ części w formie azotanu potasowego w $^2/_3$ zaś w formie fosforanu amonowego. Wysiew tych nawozów jest łatwy, dzięki drobnoziarnistej strukturze. Gatunek pierwszy nadaje się dla roślin, wymagających mniej potasu i dla ciężkiej gleby zaś drugi gatunek dla gleb lżejszych.

Przy opracowaniu produkcji obu tych nawozów miała I. G.[2]) do rozwiązania cztery problemy a mianowicie:

1) Otrzymywanie fosforu z fosforytów.

2) Wyszukanie odpowiedniego związku azotu z kwasem fosforowym.

3) Opracowanie ekonomicznej metody dla produkcji saletry potasowej z chlorku potasowego.

4) Wyszukanie sposobu chemicznego związania między sobą poszczególnych składników.

Na zakończenie należy wspomnieć jeszcze o mieszanych nawozach azotowych. Najwięcej rozpowszechnionym przedstawicielem tej grupy jest Leunasalpeter. Jestto sól podwójna siarczanu i azotanu amonowego i zawiera 19% azotu amonjakalnego, oraz 8% azotu azotanowego. Leunasalpeter nie był produkowany z myślą stworzenia nawozu stężonego, lecz produkcja ta była podyktowaną niemiłemi własnościami azotanu amonowego, a przedewszystkiem higroskopijnością. Podobny cel mają również inne nawozy mieszane jak saletra amonowo-sodowa i od niedawna produkowany azotan wapnia z 5% dodatkiem azotanu amonowego. Dodatek azotanu amonowego do ługu saletry wapniowej ułatwia jego zestalenie się, nie zmniejsza jednak higroskopijności, jak to początkowo przypuszczano. Według H. Ross'a[3]) saletra wapniowa z azotanem amonowym, produkowana przez I. G. nie rozpływa się łatwo, gdyż zawierając 2 cząsteczki wody, może jej więcej pochłonąć, niż dawniej będąca w handlu sól, zawierająca 4 cząsteczki wody.

Laboratorjum Państwowej Fabryki Związków Azotowych w Chorzowie.

---

1) Ind. Eng. Chem. **19**. 214. (1927).
2) Chem. Industrie **49**. 1098. (1926).
3) Ind. Eng. Chem. **19**. 212. (1927).

3. TECHNOLOGJA PALIWA I GAZOWNICTWO.

Am. Chem. Soc. — Division of Gas and Fuel Chemistry.
Sprawozdanie ze zjazdu w Detroit, we wrześniu 1927.

Synteza metanuz gazu wodnego. — A. H. WHITE i F. W. HIGHTOWER. —

Zbadano tworzenie się metanu z gazu wodnego w temperaturach między 300 i 400° *C*, przy zastosowaniu niklu jako katalizatora. Badaniami objęto gazy o różnym składzie, a także różne szybkości jego przepływu. *J. D.*

Tworzenie płynnych węglowodorów z gazu wodnego. — J. D. DAVIS, D. F. SMITH i D. A. REYNOLDS. —

Praca zajmuje się syntezą wyższych węglowodorów z gazu wodnego, przyczem badania dotyczą w szczególności katalizatorów oraz własności i wydajności produktów płynnych i gazowych, które tworzą się przy stosowaniu różnych temperatur i różnych szybkości przepływu. *J. D.*

O tworzeniu się metanolu z wodoru i tlenu węgla przy stosowaniu wyższych ciśnień. — R. L. BROWN i A. E. GALLOWAY. —

Zbadano tworzenie się metanolu z wodoru i tlenku węgla w zależności od czasu i wielkości przestrzeni napełnionej masą katalityczną, stosując dwa katalizatory z tlenku cynku i dwa cynko-chromowe przy temp. 400° *C* i stałem ciśnieniu 200 atm. Zastosowana aparatura była tak sporządzona, że gaz krążący można było uzupełniać gazem świeżym. Przy stosowanych katalizatorach wydajność godzinna wahała się od 0 do 750 *g* na litr przestrzeni kontaktowej. Graficznie przedstawiono zależność spadku ciśnienia od czasu, które występuje przy pracy w zamkniętym systemie bez wtłaczania świeżego gazu, a mianowicie interwał ciśnienia od 270 do 100 atm. przy temp. 300, 350 i 400°. Śledzono także zmiany w składzie nieużytego gazu spowodowane reakcjami ubocznemi. Również dokładnie wykazano graficznie korzystny wpływ podwyższonego ciśnienia na wydajność. *J. D.*

Równowaga przy spalaniu mieszanin tlenku węglowego i wodoru. — C. C. MINTER. —

Przy spalaniu mieszanin tlenku węgla i wodoru w wysokich temperaturach ustala się równowaga gazu wodnego, przyczem nie jest możliwe określenie porządku reakcyj.

Jako odpowiedni przykład podano spalanie mieszanin tlenku węgla i wodoru w kanałach ogniowych, przyczem opierając się na cyfrowych danych Bureau of Mines obalono wnioski pewnego autora, który podaje, że wodór w tych warunkach spala się około trzy razy prędzej niż tlenek węgla.

Jako dalszy dowód przytoczono badania doświadczalne nad spalaniem tlenku węgla i wodoru w motorze gazowym, a wyniki doświadczeń szczegółowo wyjaśniono.

Można uznać, iż udowodniono, że gdy przy spalaniu się takiej mieszaniny gazowej ustali się raz stan równowagi, to stan ten trwa aż do zupełnego spalenia się gazu. *J. D.*

Koksowanie pyłu węglowego. — D. J. DEMOREST. —

Według A. H. White'a prof. uniwersytetu w Michigan otrzymuje się półkoks przez szybkie przepuszczanie ładunku przez pionową retortę, przyczem temperaturę reguluje się w ten sposób, aby koksowanie odbywało się nieprzerwanie. Na

życzenie wymienionego badacza uniwersytet w Ohio, przy pomocy retorty pionowe U. G. I. wraz z aparaturą do produktów ubocznych, przeprowadził badania nad tym sposobem, mianowicie w celu określenia jego użyteczności.

Stosowano najrozmaitsze węgle naturalne, a mianowicie począwszy od węgli z małą ilością części lotnych, jak np. węgiel Pacahontas, aż do węgli z dużą ilością części lotnych, jak węgiel Illinois. Okazało się, że obok gazu o wartości opałowej 6229 Kal/m^3, smoły i amonjaku, otrzymywano koks w formie delikatnego miału. Koks ten jest bardzo łatwo zapalny i stanowi doskonały materjał przy urządzeniach do opalania pylnego. Objaśniono zjawiające się trudności i ich przezwyciężenie.

J. D.

Urządzenia do zbierania i cyrkulacji gazów. — A. H. WHTE i F. W. HIGHTOWER. —

Stosownie do propozycji Chatterji i Finch'a, przy urządzeniu do zbierania i krążenia gazów w ilości do 5 *l* posługiwano się wentylem rtęciowym, przyczem zbędne jest stosowanie większych ilości rtęci. Wentyl rtęciowy uruchamia się powietrzem sprężonem uzyskanem pompą dwukołową. Pompę zaś można puszczać w ruch z rozmaitą szybkością za pomocą elektromotoru. Gazy zbiera się w dwóch balonach gumowych znajdujących się w naczyniach napełnionych wodą. Tym sposobem zmniejsza się straty gazu przez dyfuzję i ma się możność stwierdzenia zmian objętości gazu przez ilość wypchanej wody. *J. D.*

Zapalność cieczy oziębiających. — G. W. JONES. —

Oznaczono granice zapalności mieszanin chlorku, względnie bromku metylu i etylu z powietrzem. Doświadczenia przeprowadzono w aparaturze pojemności, 2650 cm^3, przyczem zapalanie gazów uskuteczniono silną iskrą elektryczną, a płomień przesuwał się od dołu ku górze.

Otrzymano następujące rezultaty:

Ciecz oziębiająca	Granice zapalności mieszanin powietrza z cieczą oziębiającą w % obj.	
	granica dolna	granica górna
chlorek metylu	8.25	18.70
chlorek etylu	4.00	14.80
bromek metylu	13.50	14.50
bromek etylu	6.75	11.25

Wszelkie mieszaniny bromku metylu z chlorkiem metylu lub etylu okazały się zapalne, gdy dodano odpowiednią ilość powietrza, lecz przez dodatek bromku metylu granice zapalności znacznie się zwężały.

Górne granice zapalności mieszanin chlorku metylu i etylu dadzą się obliczyć dostatecznie dokładnie według prawa Le Chatelier. Mieszaniny w pobliżu dolnej granicy zapalności nie stosują się ściśle do tego prawa.

Mieszaniny bromku metylu i etylu z powietrzem okazywały się stale niezapalne, gdy próbowano spowodować zapalenie zwykłym płomieniem. Stosując jednak iskrę elektryczną można było określić granicę zapalności.

Specjalnych własności przytłumiania zapalności nie okazywał bromek metylu w mieszaninach z chlorkiem metylu lub etylu, o ile stosowano dostatecznie silny środek zapalający. *J. D.*

Badania nad temperaturami samozapalności benzyn, ze względu na określenie własności „stukania“ („knocking“). —

Przy pomocy maszyny Lockwood-Ash zbadano bezpośrednio własność „stukania“ („knocking“) większej ilości zupełnie różnych benzyn. Następnie oznaczono temperaturę zapalności każdej benzyny w aparacie specjalnie przez badaczy skonstruowanym do tego celu. Okazało się, że temperatury zapalności benzyn są w ścisłym związku z początkiem „uderzania“ oznaczonym w maszynie. Badania doświadczalne wykazały niezbicie, że na podstawie temperatury zapalności możemy także ocenić czy paliwo nadaje się do motoru. *J. D.*

Badania obecności tlenku węgla w dwóch wielkich garażach. — S. H. KATZ i H. H. FREVERT. —

W czasie około trzech tygodni stycznia 1927 r. oznaczono systematycznie zawartość tlenku węgla w powietrzu w „Goverment Fuel Yard Garage“ Washington D. C.; również wykonywano takie oznaczenia przez większą część miesięcy od lutego do maja r. 1927 w wielkim garażu handlowym w Pittsburgu, Pa. Przy badaniach posługiwano się aparatem wykazującym tlenek węgla, opisanym w „Bureau of Mines, Technical Paper“ nr. 355. Rejestrujący ten aparat wskazuje zawartość tlenku węgla w $^1/_{10}$ promille ($^0/_{000}$) i w ułamkach tej wielkości. W codziennych trzykrotnych okresach pomiarów zestawiono maksymalną i przeciętną koncentrację w okresie godziny wykazującej w każdym dniu najwyższą przeciętną jego zawartość. Masymalna zawartość tlenku węgla, jakkolwiek nie często i zawsze przez bardzo krótki czas, była większa niż $8.3^0/_{000}$ co przekraczało górną granicę odczytów na aparacie rejestrującym. W „Goverment Fuel Yard Garage“ przecięta zawartość w czasie od 7.20 rano do 4.30 popołudniu nie wynosiła nigdy więcej niż $1^0/_{000}$. W garażu handlowym w czasie od 6.00 rano do 6.00 popołudniu największa przeciętna wynosiła $1{,}64^0/_{000}$. Największą przeciętną w ciągu godziny oznaczono w garażu handlowym, mianowicie $4.33^0/_{000}$ i tem tłumaczyłyby się objawy bólu głowy u niektórych osób.

Na ogół wziąwszy, z występowaniem tlenku węgla nie łączyły się specjalne ujemne objawy. Musimy jednak zwrócić uwagę na to, że w czasie całego trwania pomiarów panowała łagodna pogoda. Gdy w czasie zimna okna i drzwi garażów będą szczelnie zamknięte w celu utrzymania ciepła, warunki zmieniają się naturalnie na niekorzyść, o ile w garażach będą wykonywane takie same prace. *J. D.*

Zależność między fizykalnemi własnościami i zdolnością reakcyjną koksu. — J. D. DAVIS i D. A. REYNOLDS. —

Podano wyniki doświadczeń wyjaśniające zależność między zdolnością reakcyjną koksu a pozorną gęstością, zdolnością absorbcyjną i zawartością części lotnych. Objaśniono zjawisko czernienia poszczególnych cząsteczek koksu w czasie doświadczeń.

Liczba charakterystyczna dla koksonania węgla, obejmująca własność koksowania, spiekania się i klasyfikację. — A. W. COFFMANN i T. E. LAYNG. —

Stosując opisaną poprzednio (Ind. Eng. Chem. **17**, 165 (1925) metodę Layng'a i Hartorne'a oznaczania punktu mięknienia i zestalania się, udało się autorowi znaleść drogę graficzngo określenia dla każdego węgla charakterystycznej „liczby spiekania się“. Za pomocą tej liczby można przez prostą integrację oznaczyć zdolność koksowania i zdolność spiekania się. Na podstawie wielkości „liczby spiekania się“ można wnioskować o stopniu zwietrzenia węgla. Udowodniono, że zdolność spiekania się węgla jest zależna

1) od sposobu ogrzewania,
2) od ogólnych warunków doświadczenia,
3) od stopnia zwietrzenia,
4) od pośrednich reakcyj chemicznych występujących podczas stanu plastycznego węgla.

Skład smoły pierwotnej z węgla Utah I. — R. L. BROWN i B. F. BRANTING. —

Badania dotyczyły płynnej części smoły uzyskanej z węgla Mesa Verde (Utah) parą przegrzaną przy 700°. Naprzód badano część rozpuszczoną w wodzie. Otrzymano następujące rezultaty (liczby podane należy rozumieć jako gramy w litrze): kw. karbonowe 0.39; fenole 2.25; składniki zasadowe, pirydyny 0,0824; amonjak 0,396; oleje neutralne 0,1. Fenole składały się z około 33% kwasu karbolowego, 18% krezoli, głównie p- i m-, ale także i o-krezolu, 4% katecholu, 4% wyższych fenoli i 37% kwasów smolnożywicznych.

Płynna część smoły wynosząca około 29% ogólnej jej ilości zawierała:

a) 1% nierozpuszczalnych stałych ciał,
b) 0.25% kwasów karbolowych,
c) 1.7% surowych zasad,
d) fenole, a mianowicie 21.0% rozpuszczalnych w eterze i 2.4% nierozpuszczalnych żywic,
e) 66% olejów neutralnych,
f) 7.6% wody i strat.

6% zasad dało się destylować i o ile zawierały, to tylko bardzo nieznaczną ilość pirydyny; obficie jednak występowała dwumetylopirydyna i inne wyższe homologi. 30% surowych fenoli stanowiło ciała stałe nie destylujące, 50% dało się destylować, reszta składała się z zanieczyszczeń: eteru, wody, oleju, parafiny, jak również z innych resztek powstałych przy destylacji i przeróbce. Część destylującą fenoli poddano destylacji, frakcjonowanej. Uzyskano: 6 cz. fenolu, 7 cz. o-krezolu, 19.5 cz. p- i m-krezolu 36.5 cz. ksylenoli i 31 cz. wyższych homologów. Zidentifikowano: fenol, o, m- i p-krezol, 1, 2, 4-ksylenol, 1, 3, 5-ksylenol i katechol. Z oleju neutralnego destylowało do 140°—8%, a między 140 i 275°—65%.

Mniej więcej połowa pozostałości była lotna z parą wodną. Z tego destylatu osadzały się parafiny, a mianowicie do 2% oleju neutralnego i 10% mieszaniny ciężkich olejów parafinowych (procenty rozumieją się w odniesieniu do ogółu oleju neutralnego) o lepkości 225″ Saybolta przy 100° *F*. Pozostałość składała się z parafiny, oleju i żywicy, w ilości około 7,3 i 5% ogólnej ilości oleju neutralnego.

Nowa metoda analitycznego badania lignitu. — E. P. SCHOCH. —

Badanie paliwa obejmuje z reguły oznaczanie wartości opałowej, wodoru, węgla i siarki. Wielka zawartość wilgoci i uporczywość z jaką resztki jej trzymają się materjału, łącznie z faktem, że przy zwykłem suszeniu w suszarce odczepiają się duże ilości kwasu węglowego, powoduje, iż metoda ta nie da się zastosować do lignitu, zwłaszcza, że przez to obciąża się błędem wszystkie dalsze oznaczenia, gdyż wykonuje się je z próbami których własności uległy głęboko sięgającym zmianom w porównaniu do substancji pierwotnej. Następujące postępowanie byłoby wolne od zarzutów:

25 do 30 funtów lignitu surowego rozbija się na ziarna o średnicy 1 cala, lub miele jeszcze dokładniej; potem wkłada się do okrągłej kolby 500 *g* dobrze wymieszanego lignitu, zalewa naftą i ogrzewa wolno do 225° *C*; pary kondenzuje się i mierzy oddzieloną wodą.

Inną próbę rozprzestrzenia się cienką warstwą i suszy na powietrzu przez 8 do 10 godzin. Z tego 10 do 20 *g* przenosi się do aparatu używanego do oznaczania wilgoci w nafcie. Lignit zalewa się naftą, ogrzewa do 225° *C* i chwyta wodę w zwykły sposób. Różnica tak otrzymanych zawartości wody przedstawia istotną stratę wody w próbie przeznaczonej do dalszej przeróbki. Dalsze straty już nie następują.

Resztę substancji wysuszonej na powietrzu wkłada się do dobrze zamkniętego słoja. Można ją prasować w pastylki i ważyć bez obawy iż w zetknięciu z powietrzem straci dalsze ilości wody. Sporządza się pastylki o wadze 1 *g* i używa ich: *a)* do oznaczenia wartości opałowej w bombie w znany sposób, *b)* do oznaczenia węgla w bombie zawierającej dostateczną ilość ługu sodowego w celu absorbcji kwasu węglowego, przyczem oznacza się kwas węglowy miareczkowo zmodyfikowaną metodą Lochte'a; *c)* do oznaczania wodoru nową metodą która podana jest niżej.

Zawartość siarki określa się przez umiareczkowanie wody, którą wymyto bombę po oznaczeniu wartości opałowej. W celu wypędzenia kwasu węglowego płyn gotuje się, a po oziębieniu miareczkuje wodorotlenkiem baru przy użyciu tymolftaleiny jako wskaźnika. W ten sposób oznacza się zawartość kwasu siarkowego i azotowego. Po ponownem zagotowaniu miareczkuje się na gorąco mianowanym roztworem sody, aż do wystąpienia niebieskiego zabarwienia. W ten sposób oznacza się zawartość kwasu azotowego. Metoda ta jest szybka i daje dokładne rezultaty. *J. D.*

Oznaczenie wodoru w lignicie i węglu kam. — E. P. SCHOCH i A. H. ULLRICH. —

Próbkę wysuszoną na powietrzu, w której znamy resztę pozostałej wody, spala się w zupełnie suchej dwuwentylowej bombie Emersona, wyłożonej ołowiem. Przez wykładkę ołowianą unika się źródeł błędów, gdyż ani siarczan ani azotan ołowiu nie zawiera wody krystalizacyjnej. Zaraz po spaleniu chłodzi się bombę w lodzie, a potem wstawia do ogrzewacza elektrycznego. Następnie otwiera się wentylek, a przez to umożliwia się gazom przechodzenie przez urządzenie osuszające, złożone z specjalnej rurki z kwasem siarkowym, z którą połączona jest prosta rurka z pięciotlenkiem fosforu. Bombę ogrzewa się najwyżej do 100°, przyczem przez ssanie usuwa się z bomby wodę bez reszty. Na koniec przez ostrożne otwarcie drugiego wentylka bomby usuwa się próżnię. Przyrost wagi aparatów absorbcyjnych równa się zawartości wody w próbce, oraz wodzie powstałej ze spalenia wodoru. Z tego przyrostu i z znanej zawartości wody w próbce łatwo obliczyć ilość wodoru.

Aparat objaśniono szkicem, a również załączono analizy kwasu benzoesowego, mieszaniny siarki i kwasu benzoesowego, oraz czterech prób lignitów, dowodzące, iż metoda jest dobra. *J. D.*

9. TECHNOLOGJA BARWNIKÓW I WIELKIEGO PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO.

JÓZEF S. TURSKI.

POSTĘPY W BARWNIKACH DLA CELULOZY ACETYLOWANEJ.

Wraz ze wzrastającym zainteresowaniem włóknami z cellulozy acetylowanej, szczególniej, jako nitki stosowanej do efektów, wzrasta również poszukiwanie barwników dla tych rodzaji substancji, jak wiadomo barwiących się specjalnie. Rzecz zrozumiała, że włókno to jeszcze nie osiągnęło tej skali zainteresowania, aby było

celowem stwarzanie nowych dziedzin technicznych barwnikowych, przeznaczonych wyłącznie do tego celu. Stąd technika stara się w obecnie znanych i dostępnych dziedzinach znaleść te środki do barwienia celulozy acetylowanej, które odpowiadałyby swemi wysiłkami skali zainteresowania temi włóknami. Ostatnia literatura patentowa wskazuje, że poszukiwania te odbywają się głównie w dziedzinach chemji azowej i antrachinonu.

Obecnie ustalił się pogląd, że barwniki azowe na włókna acetylocelluzowe, muszą mieć wyraźnie zdecydowany charakter zasadowy, w żadnym bądź razie nie paraliżowany przez ewentualną obecność grup kwasowych, nader słabo zaznaczających swój charakter kwasowy. Ostatnie patenty tej reguły wyraźnie przestrzegają.

British Dyestuffs Corporation (P. Ang. 226948) zgłasza aminomonoazowe barwniki z grupą sulfonową w ortopołożeniu do grupy aminowej. Jest to zatem dalsze rozwinięcie otrzymywania tych barwników z dwuazowanych amin sprzęganych z N-podstawionemi aminami, np. dwuazowanego kwasu paranitroanilinoortosulfonowego z N-podstawionemi aminami aromatycznemi. Obecność grupy oksy powoduje zanik zdolności barwienia omawianych włókien. Inną grupę tych barwników otrzymano przez sprzęganie dwuazowanych amin nie zawierających grup sulfonowych i oksy z kwasami perinaftyloaminosulfonowemi wzgl. arylowanemi (fenyl-I, 8, tolyl-I, 8) z których powstają czerwienie lub brunaty acetylocelulozowe.

Firma Bayera stosując monosulfonowe lub monokarbonowe kwasy nitroanilinowe dwuazowane i następnie sprzęgane z alfa- lub betanaftyloaminą lub z metylobenzyloaniliną. W ten sposób otrzymano oranż z dwuazowanego kwasu 4-nitro-2-aminobenzoesowego sprzęganego z metylobenzyloaniliną, fiolet z dwuazowanego kwasu paranitroortoanilinosulfonowego sprzęganego z 6-aminoalfanaftolem. (P. R. Niem. 418989, P. Ang. 225862). Według tegoż samego patentu otrzymano np. błękit przez sprzęganie dwuazowanego kwasu 2, 4-dwunitroanilino-6-sulfonowego z etylobetanaftyloaminą. Według dalszych patentów tej firmy (Zgł. P. Niem. F. 55073) otrzymano szkarłat przez sprzęganie dwuazowanej alfanaftyloaminy z sulfonowaną etylobenzyloaniliną.

„Ciba" stale powiększa swą skalę barwników cibacetowych, tak np. stosując dotąd wymienione zasady dla barwników ecetylocelulozowych, otrzymała z dwuazowanej 2, 4-dwunitroaniliny sprzęganej z kwasem sulfonowym etylobenzyloaniliny barwnik czerwony z niebieskawym odcieniem, a pomarańczowy z dwuazowanego kwasu ortonitroanilinoparasulfonowego, sprzęganego z dwufenyloaminą. (P. Amer. 1534506, P. Ang. 220303). Stale wzrastające zainteresowanie w ostatnich czasach do włókien acetylocelulozowych skłania niektóre laboratorja badawcze fabryk barwników do poszukiwania nowych produktów przejściowych, nadających barwnikom acetylocelulozowym większą trwałość i powinowactwo. Britisch Dyestuffs Corporation (P. Ang. 236037) wprowadza zastosowanie 2, 4-dwuoksychinoliny, jako biernego komponentu, który sprzęgany z dwuazowaną aniliną, lub jej najprostszemi pochodnemi daje trwałe na światło żółcienie nie posiadające wad fototropji.

Żółcienie i oranże zgłasza firma British Cellanese Lmt. (P. Ang. 224681) z dwuazonowych związków benzolu sprzęganych z niesulfonowanemi pyrazolonami.

Pełne i łatwo dostępne czernie dla acetylocelulozy stanowią dotąd zagadnienie frapujące syntetyków. Ciba (P. Ang. 231455) opatentowała szereg wywoływaczy do rozwijania czerni ecetylocelulozowej, a mianowicie pochodne alkilowane lub aryloalkilopochodne alfanaftyloaminy, np. etyloalfanaftyloaminę. Zwykle te czernie rozwijają w acetylocelulozie barwionej aminomonoazowemi barwnikami, przez następne dwuazowanie i rozwijanie drugorzędowych barwników azowych z odpowiednimi końcowemi komponentami. Niejaką modyfikację tych sposobów opantento-

wała British Dyestuffs Corporation (P. Ang. 224359), nasycając włókno aminami pierwszorzędowemi, w obecności w razie potrzeby, środków dyspersyjnych, i następnie dwuazując te aminy na włóknie. W ten sposób dają się dwuazować na włóknie betanaftyloamina, benzydyna, p. p'-dwuaminodwufenyloamina itd., które po zdwuazowaniu dają czernie ze zwykłymi wywołaczami.

Rozszerzeniem zastosowania pochodnych antrachinonowych do barwienia acetylocelulozy zajmuje się w dalszym ciągu Scottish Dyes Lmtd. (P. Ang. 231206), która wprowadziła jako błękit acetylocelulozowy tioeter heksaaminodwuantrachinonylowy, otrzymany przez nitrowanie I, 5-dwuftaloimidoantrachinonu i następne redukowanie otrzymanego produktu siarczkiem sodowym. W podobny sposób przez nitrowanie ftaloimidoantrachinonu (P. Ang. 214765, Ann. Repts. 1923, 9, 130) i następną hydrolizę grup ftaloiminowych, a następną redukcję, otrzymano trójaminoantrachinony, nadające się do barwienia acetylocelulozy. (P. Ang. 230116),

British Dyestuffs Corporation (P. Ang. 224363) znajduje znaczne powinowactwo do włókien acetylocelulozowych produktów kondesacji kwasów glicynowych z aminoantrachinonami. Tak np. przewiduje zastosowanie produktu kondensacji (P. Ang, 227923) dwuchloropochodnej antrarufiny kondensowanej z kwasem metaaminobenzoesowym.

Firma Hoechsteńska zaleca (P. Ang. 228557) stosowanie do barwienia tych włókien monosulfonowe kwasy dwuamino- i aminooksyantrachinonów.

Jak wiadomo barwniki nierozpuszczalne stosuje się do barwienia acetylocelulozy w zawiesinie wodnej. Jako środki zalecane do tworzenia równomiernej zawiesiny zalecane są oleje tureckie, wzgl. produkty kondesacji kwasów sulfonowych węglowodorów kondesowane z formaliną. British Celanese Co. zaleca (P. Ang. 224925) do tych samych celów związki cykliczne, zdolne do tworzenia soli.

O otrzymywaniu fosgenu z chloropikryny. — S. SECAREANO. — *Bull. soc. chim.* **41**. *630. (1927).*

Zatrucia, spowodowane chloropikryną są w skutkach podobne do zatrucia fosgenem, co się objawia rozkładem chloropikryny w myśl równania:

$$CCl_3 . NO_2 = COCl_2 + Cl - NO$$

Niewielkie ilości chloropikryny, trzymane w eksykatorze nad kwasem siarkowym wkrótce wydzielają silny zapach fosgenu. Chloropikryna rozkłada się bardzo szybko przy 100^0 kwasem siarkowym dymiącym 20%-ym na fosgen i chlorek nitrozylu. *T. S.*

Zastosowanie leukotropu do benzylowania. — H. BAW. — *Quart. J. Indian Chem. Soc.* **3**, *101 (1926) i Bull. soc. chim.* **42**. *668. (1927).*

Leukotrop (chlorek fenylobenzylodwuetyloamonu) stosuje się do benzylowania fenoli. Benzylacja wykonywa się w obecności Na_2CO_3. *T. S.*

Pochodne azofenoli. — D. BIGIAVI i P. GUARDUCCI. — *Gazz. Chim. Ital.* **57**, *145 (1927). i Bull. soc. chim.* **42**. *1056. (1927).*

Działaniem C_6H_5COCl na paraazofenol w obecności Na_2CO_3 otrzymujemy pochodną monobenzoylową, $C_6H_5CO_2 . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4OH$ kryształy pomarańczowe (z alkoholu) t. t. 235^0. Pochodna acetylowa $C_{21}H_{16}O_4N_2$ kryształy jasno żółte (z alkoholu) t. t. około 132^0. Pochodna benzoilowa dwubromowa

$C_6H_5 . CO_2 . C_6H_4N{=}NC_6H_2Br_2OH$ otrzymuje się działaniem *Br* w roztworze octowym, kryształy żółtobrunatne (z kwasu octowego), t. t. około 169. *KOH* zmydla, dając czerwone igiełki o-o- dwubromo-p-azofenolu. *T. S.*

Dwie formy izomeryczne fluoresceiny. — W. R. ORNDORFF i A. I. HEMMER. — *J. Am. Chem. Soc. 49, 1272 (1927) i Bull. soc. chim. 42 1073. (1927),*

Fluoresceina została otrzymana w stanie czystym w dwóch odmianach izomerycznych żółtej i czerwonej o wzorze jednakowym $C_{20}\ H_{12}\ O_5$. Odmiana żółta została otrzymana przez strącenie roztworu alkalicznego zimnego kwasem octowym, posiada ona prawdopodobnie budowę laktonową; odmianę czerwoną otrzymuje się przez strącenie wrzącego roztworu alkalicznego kwasami, ma ona prawdopodobnie charakter chinonowy. *T. S.*

Otrzymywanie alizaryny z bezwodnika ftalowego i ortodwuchlorobenzenu. — M. PHILIPPS. — *J. Am. Chem. Soc. 49, 473. (1927). i Bull. soc. chim. 42. 692. (1927).*

Kondensacja bezwodnika ftalowego z ortodwuchlorobenzenem w obecności $AlCl_3$ daje kwas dwuchloro - 3′-4′-o- benzoylobenzoesowy, pryzmy, t. t. 191^0,2, z H_2SO_4 daje dwuchloro - 2 - 3 - antrachinon kryst. t. t. 267^0 który stopiony z *KOH* przy 225^0 daje alizarynę. *T. S.*

10. FARBIARSTWO I DRUKARSTWO.

Otrzymywanie jedwabiu wiskozowego. — J. LAMS. — *Patent ameryk. 1558765 (18. 1. 23). Mell. Textilber. 8. 737. (1927),*

Jako kąpiel strącającą stosuje się roztwór wodny 13—18% mrówczanu amonu i 13—18% mróczanu sodu. *T. S.*

Otrzymywanie jedwabiu sztucznego z nitrocellulozy. — E. BINDSCHEDLER. — *Pat, ameryk. 1562076 (31. 5. 27) Mell. Textilber. 8. 737. (1927),*

Ester nitrocellulozowy rozpuszcza się w alkoholu i eterze i przędzie się, jak zwykle. Jako kąpieli strącającej używa się mieszaniny z 40—75 części alkoholu etylowego i 25— 60 cz. gliceryny. *T. S.*

Nieprzemakalne tkaniny bawełniane. — LE NORMAND. — *Pat. franc. 601110 (23. 11. 25). Mell. Textilber. 8. 737. (1927).*

Sposób polega na napawaniu tkanin roztworami estrów błonnika. W tym celu tkanina napawa się roztworem octanu błonnika w bezwodniku octowym i kwasie octowym lodowym. *T. S.*

Wiskoza. — P. MORO — *Pat. ang. 250219 (24. 3. 26) Mell. Textilber. 8. 739. (1927).*

Dla siarkowania używa się roztworu siarki w siarczku węgla i tym roztworem pod postacią pary w znacznem rozdrobnieniu działa się na błonnik sodowy.

T. S.

Jedwab sztuczny niezapalny. — **J. R. LEVAND** — *Pat. ang. 251227 (14. 8. 25). Mell. Textilber. 8. 739. (1927).*

Stosuje się dla osiągnięcia niezapalności kwas mrówkowy, kwas octowy, siarczek sodu, siarczan magnezu, chlorek glinu, siarczan amonu, węglan amonu, kwas borowy i boraks. *T. S.*

Jedwab sztuczny. — **R. ALTWATER** i **A. HEINEMANN.** — *Pat. ang. 255623 (4. 7. 25).*

Dodaje się do roztworu wiskozy ciało białkowe, np. keratynę, fibrynę i t. p., pióra lub róg, rozpuszczone w ługu sodowym. *T. S.*

Otrzymywanie jedwabiu wiskozowego o nitkach pustych w środku. — **COURTAULDS.** — *Pat. ang. 253957 (17. 9. 24) Mell. Textilber. 8. 740. (1927).*

Jako kąpieli strącającej używa się kąpieli kwaśnej, zawierającej siarczan cynku, a do roztworu wiskozowego dodaje się substancję, która w kąpieli strącającej powoduje wydzielanie się gazów, np. sodę. *T. S.*

† Śp. Inż. Franciszek Mościcki

urodzony 1 grudnia 1899 r. we Fryburgu szwajcarskim do szkół średnich uczęszczał początkowo w Szwajcarji a następnie w kraju. Ukończył Politechnikę Lwowską w roku 1925. W 17 roku życia wstąpił do Legjonów Polskich; w 1918 r. brał udział czynny w walkach w obronie Lwowa; w wojnie z bolszewikami brał udział w walkach frontowych do roku 1920; w roku 1920 uczestniczył w powstaniu górnośląskiem. Otrzymał odznaki honorowe za udział w walkach i został trzykrotnie udekorowany krzyżem Walecznych.

W roku 1925 pracował w charakterze chemika w Chemicznym Instytucie Badawczym we Lwowie, potem w Państwowej Fabryce Związków Azotowych w Chorzowie i pod koniec w nowo budującej się Tarnowskiej Fabryce Związków Azotowych.

Pełen zapału do pracy, uzdolniony w swym zawodzie zmarł przedwcześnie jako ofiara choroby zakaźnej pozostawiając szczery i głęboki żal wśród towarzyszy pracy i tych którzy zetknęli się z Nim bliżej.

Cześć Jego pamięci!

Wydawca: **„Chemiczny Instytut Badawczy“, Warszawa.**
Redaktor odpowiedzialny: **Prof. Dr. Kazimierz Kling.**

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
POD ZARZĄDEM KAZIMIERZA FIGWERA.

TREŚĆ

ROCZNIKA XI. ZA ROK 1927.

PRACE ORYGINALNE:

PRACE SPRAWOZDAWCZE:

ZE SPRAW GOSPODARCZYCH, HANDLOWYCH I ORGANIZACYJNYCH:

SPRAWOZDANIA SZCZEGÓŁOWE:

NEKROLOGI: Strona

SPRAWOZDAWCY SYGNUJĄ: (Em. D.): inż. Emeryk Dawidson. — (J. Cz.): Józefa Czaplicka. — (J. D.): Dr. inż. Jarosław Doliński. — (J. K.): Jerzy Konarzewski. — (L. S.): Dr. Lech Suchowiak. — (L. W.): Dr. inż. Ludwik Wasilewski. — (M. Keh): Maksymiljan Key. — (M. S.): Marja Sągajłło. — (S. J.): St. Jaroszewski. — (S. M.): Dr. inż. Stanisław Micewicz. — (T. S.): Dr. Tadeusz Skawiński. — (t. z.): Inż. Tadeusz Zamoyski. — (W. D.): Prof. Dr. inż. Walenty Dominik. — (wuk): inż. Wacław Kączkowski.

REJESTR DZIESIĘCIOLECIA

1917—1926

(METAN, ROCZNIK I—III; PRZEMYSŁ CHEMICZNY, ROCZNIK IV—X)

UŁOŻYŁ

LECH SUCHOWIAK

A. SPIS OSOBOWY [1])

---

[1]) Zawiera nazwiska autorów prac oryginalnych i autorów prac referowanych, tudzież osób, którym poświęcono osobne wzmianki.

Sprawozdawcy sygnują: A. J. — Prof. Dr. Adolf Joszt; — E. Kw. — Inż. Eugenjusz Kwiatkowski; — Em. K. — Dr. Emeryk Kroch; — J. D. — Dr. Jarosław Doliński; — K. K. — Prof. Dr. Kazimierz Kling; — L. S. — Lech Suchowiak; — W. J. — Prof. Dr. Wiktor Jakób; — W. L. — Prof. Dr. Wacław Leśniański.

B. SPIS RZECZOWY.

1. APARATURA.

Pracowniana.

Przemysłowa.

2. CHEMJA OGÓLNA I FIZYKALNA.

*) Wiadomości bieżące i drobiazgi podano mniejszym drukiem na końcu działów.

3. ATOMISTYKA I PROMIENIOTWÓRCZOŚĆ.

4. ELEKTROCHEMJA.

5. FOTOCHEMJA.

6. CHEMJA NIEORGANICZNA.

7. CHEMJA ANALITYCZNA.

Metody.

Wyniki.

8. CHEMJA MINERALOGICZNA I GEOCHEMJA.

9. METALURGJA I METALOGRAFJA.

10. CHEMJA ORGANICZNA.

11. BIOCHEMJA.

12. MATERJAŁY SPOŻYWCZE.

Otrzymywanie siarkowodoru z gipsu. *Hawliczek-Ralski.* VII, 281.
Płyty komór ołowianych przegryzione przez osy. (L. S.) *Pax.* VI, 15.
Przemiana żelazocyjanku sodowego na potasowy zapomocą chlorku potasowego. *Dominik.* VIII, 97.
Reakcja Sheelego:

$$2NaCl + 4PbO + H_2O \rightleftarrows PbCl_2 + 3PbO + 2NaOH$$

w zastosowaniu do chlorku potasu. *Dominik.* VI, 25.
Siarczan sodowy z siarczanu amonu i soli kuchennej. *Dominik.* V, 257.
Spostrzeżenie z ruchu fabrycznego przy wytwórce kwasu siarkowego sposobem wieżowym. (L. S.) *Micewicz.* VII, 51.
W sprawie otrzymywania taniego wodoru z gazu ziemnego. *Dominik.* IX, 1. 26.
W sprawie produkcji stężonego kwasu azotowego w Polsce. *Mościcki.* IX, 235.
Motoda Jeffriesa otrzymywania tlenu z powietrza. VI, 70.
Nowa metoda otrzymywania wodoru. (Claude). V, 297.
Nowa odmiana systemu komorowego. VI, 338.

19. SZKŁO, CERAMIKA, MATERYAŁY OGNIOTRWAŁE I METALE EMALJOWANE.

Pyrex. VI, 276.
Silex, nowy gatunek szkła. VI, 68.
Zastosowanie krupicy koksowej w cegielniach. VI, 69.

20. CEMENTY I INNE MATERYAŁY BUDOWLANE.

Kilka uwag w sprawie rozwoju przemysłu cementowego w Polsce. *Tokarski.* IV, 23.
Oznaczanie potasu w krzemieniach, cemencie i żużlach. (W. J.) *Blaunt.* VI, 82.
Celoteks. VI, 278.
Drzewo plastyczne. VI, 337.
Impregnowanie cementu. VI, 337.
Lignostone. VI, 70.
Nowy sposób naśladowania drzew szlachetnych. VI, 209.
Skrócone suszenie drzewa. VI, 337.
Tras rumuński. VI, 210.
Wapno i zaprawa murarska. VI, 338.

21. PALIWO, GAZ ŚWIETLNY, SMOŁĄ I KOKS.

Analizy niektórych polskich węgli kamiennych. *Doliński.* VI, 327.
Badania nad pirogenacją ropy naftowej. *Smoleński.* V, 73. 201. 237. VI, 250. 281.
Działanie fenoli smoły pierwszorzędowej na metale. (L. S.) *Ehrhard-Pfleiderer.* V, 67.
Dyfuzja amonjaku przez destylaty ropy naftowej i jej praktyczne znaczenie w zbiornikach gazu amonjakalnego. *Bobrownicki.* X, 126.
Gazowanie bitumicznych materjałów opałowych w niskich temperaturach. (K. K.) *Roser.* V, 68.
Gazowanie węgla w generatorach. *Lewalski.* III, 42.
Gaz świetlny i produkty uboczne. (Wandycz). *Doliński.* V, 169.
Generator na gaz ubogi a o wysokiej zawartości tlenku węgla. (L. S.) *Sauvageon.* VI, 59.
Instalacje do wymywania benzolu z gazu w średnich i mniejszych gazowniach w Niemczech. (E. Kw.) V, 95.
Kilka uwag o próbach określenia natury chemicznej węgla kamiennego. *Doliński.* III, 8.
Koksowanie krupicy antracytowej. (L. S.) VI, 13.
Liczba jodowa olejów smołowych. *Roederer i inni.* VI, 12.
Nowe metody odparafinowania mazi brunatnej i jej frakcyj. (L. S.) *Seidenschnur.* V, 194.
Obniżenie wartości cieplnej gazu świetlnego a gospodarka paliwem. (L. S.) *Berthelot.* VI, 60.
O powstawaniu i chemicznej budowie węgli naturalnych. (K. K.) *Fischer-Schrader.* V, 142.
Oznaczenie kwaśnych składników w olejach maziowych, szczególnie w olejach z pramazi. (L. S.) *Lazar.* VI, 87.
O żywicach kumaronowych. (L. S.) *Glaser.* VI, 83.
Powstawanie przewodnictwa elektrycznego w paliwie przez ogrzanie. (L. S.) *Fischer.* V, 67.
Przejściowe stadja asfaltów i węgla. *Marcusson.* V, 45.
Siarka w ciężkich olejach mazi pogazowej. (L. S.) *Weissgerber.* V, 96.
Sprawy aktualne z dziedziny badania i zużytkowania torfowisk. (L. S.) *Tacke.* V. 92.
Sucha destylacja węgla kamiennego w niskiej temperaturze i jej produkty. *Kwiatkowski.* IV, 139. 156.
Uwagi o powstawaniu sztucznych djamentów. *Fischer.* V, 67.
Węgiel brunatny (L. S.) V, 45.
Węgiel kamienny jako surowiec chemiczny. (J. D.) *Kwiatkowski.* V, 170.
Węgiel jako źródło nowych surowców chemicznych. (W. L.) *Fischer.* V, 44.
Wyzyskanie gazu wielkich pieców koksowych. (L. S.) *Mallet.* VI, 59.
Zagadnienia techniczne przy wyzyskiwaniu torfowisk. (K. K.) *Koppeler.* V. 92.
Z czego powstaje benzol w piecu koksowym i w retorcie gazowej. (W. L.) *Fischer-Schrader.* V, 42.
Ze studjów nad węglem polskim. Wydajność produktów destylacji rozkładowej w temperaturach niskich (I). *Zawadzki-Jaroszewski.* X, 66.
Zużycie torfu jako paliwa. (L. S.) *Dolch.* V, 69.
Carbocoal. VI, 207.
Francuski koks hutniczy, VI, 210.
Koks hutniczy Chary'ego. VI. 117.
O koks hutniczy francuski. V, 200.
Opalanie łupkiem. VI, 93.
Paliwo okrętowe płynne. VI, 20.
Produkty z mazi pogazowej działają na ryby trująco. VI, 208.
Wartość kaloryczna torfu. VI, 337.

22. ROPA NAFTOWA, GAZ ZIEMNY, WOSK ZIEMNY, ASFALT, WYTWORY SUCHEJ DESTYLACYI DREWNA.

Technologja drewna.

23. CELULOZA I PAPIER.

24. MATERJAŁY WYBUCHOWE, GAZY BOJOWE.

25. BARWNIKI I CHEMJA WŁÓKIENNICZA.

26. FARBY, POKOSTY, ŻYWICE I WOSKI.

27. TŁUSZCZE, OLEJE I MYDŁA, OLEJKI WONNE I PACHNIDŁA.

28. CUKIER, SKROBIA I GUMY.

29. SKÓRA I KLEJ.

Instytuty.

Organizacje przemysłowe.

Statystyka i opisy fabryk.

Polityka przemysłowa.